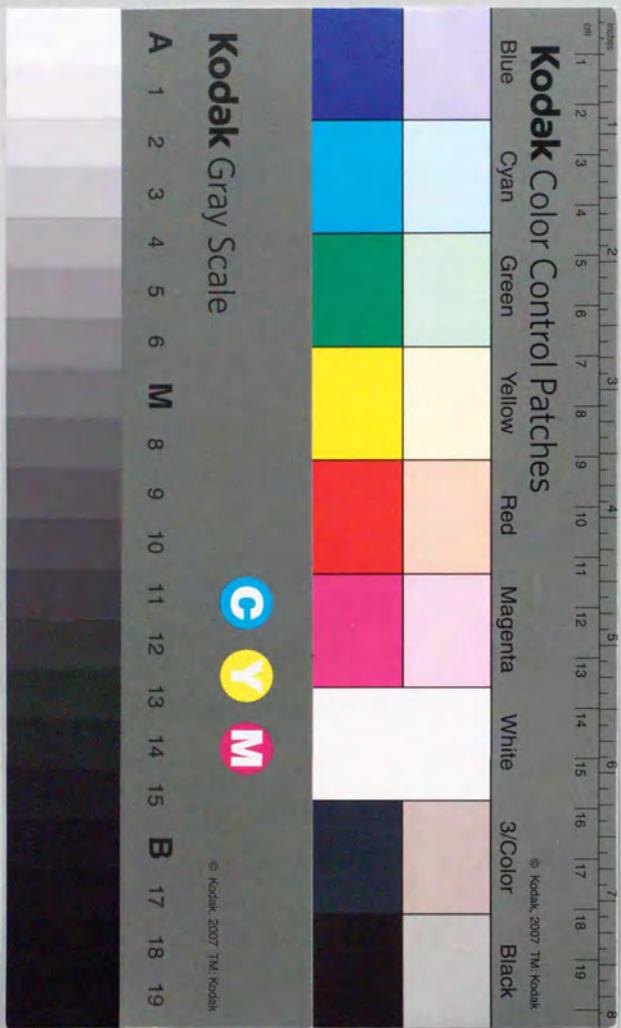


グラファイトにおける磁場誘起電子相転移

矢口 宏



①

博士学位論文

グラファイトにおける磁場誘起電子相転移

平成7（1995）年12月

東京大学大学院理学系研究科  
物理学専攻

37073

矢口 宏

# 目次

第1章 序論	1
1-1 歴史的背景	1
1-2 グラファイトの電子構造	2
1-3 グラファイトの磁気抵抗異常	5
1-4 理論的解釈	7
1-5 非線型伝導と周波数依存性	10
1-6 不純物効果、圧力効果など	13
1-7 強磁場相の振る舞い(1)	16
1-8 強磁場相の振る舞い(2)	16
1-9 残された問題点と本論文の目的	19
第2章 試料と実験方法	22
2-1 試料	22
2-2 パルス強磁場発生法	23
2-3 パルス強磁場下での抵抗測定	27
2-4 温度の較正	31
第3章 中性子照射の効果	33
3-1 中性子照射	33
3-2 磁場誘起電子相転移に対する効果	34
3-3 考察	44
第4章 c軸伝導	49
4-1 c軸伝導における異常な磁気抵抗上昇	49
4-2 まとめ	50
第5章 非線型伝導	58
5-1 面内伝導における非線形伝導	58
5-2 c軸伝導における非線型伝導	64
5-3 考察	68
第6章 結論	78
付録A Super Graphite の場合	79
A-1 試料	79
A-2 面内伝導	79
A-3 c軸伝導	81
謝辞	86
参考文献	88

# 第1章 序論

この章では、グラファイトの磁場誘起電子相転移について、歴史的な経緯を述べた後、これまで行われてきた研究について概説して、問題点を指摘し、本論文の目的と構成を記す。

## 1-1 歴史的背景

本論文で主題としている、グラファイトの磁場誘起電子相転移は、最初に田沼ら[1]によって発見された。低温強磁場下で印加磁場 ( $B//c$ -axis) を上昇していったときに、ある磁場位置での横磁気抵抗 ( $\rho_{xx}$ ) の急激な上昇として観測される。この抵抗上昇の現れる磁場は温度に強く依存し、低温ほど低磁場側にずれる。

この現象は、磁気抵抗の上昇の鋭さと転移磁場の強い温度依存性から、電子系の多体効果による何らかの相転移であると考えられていた。理論的には、吉岡・福山[2]によって電荷密度波 (Charge Density Wave; CDW) 転移と解釈された。これは、強磁場下では、磁場と垂直な面内の運動がランダウ量子化され、エネルギースペクトルが1次元化することによって、1次元系に特徴的な  $2k_F$  型の不安定性が生じるというものである。但し、グラファイトの場合、キャリア数が金属と比べると少ないため、比較的低磁場 (7.3 T) で (擬) 量子極限に入るといふ、半金属固有の事情がある。

この相転移は、4.2 Kで34 T、1.5 Kで27 Tというような強磁場下で起こるため、研究手段が限定される。これまでに、電気伝導の測定を中心にこの現象に関する実験的な研究が数多く行われてきた。それらは大別して、(1) 測定をより低温強磁場に拡張し相図を調べるもの。これは、新たな相への転移も予想される。(2) CDWのダイナミクス (スライディング) に関連するもの。(3) その他のものに分類することができる。

(1) に属する主なものを挙げると、29 Tまでの定常磁場を用いて、転移磁場の温度依存性が詳細に調べられた[3, 4]。また、更に強磁場域に測定を拡張するためにパルス磁場を用いた研究もなされている。主なものとしては、 $^4\text{He}$ 温度域以上で52 Tまでのもの[5]と $^3\text{He}$ 温度域 (最低温度0.6K) で43 Tまでのもの[6]がある。

それらの結果をまとめると、転移磁場の温度依存性は、吉岡・福山の理論から予想される結果と合う。また実験結果から、経験式

$$T_c = T^* \exp(-B^*/B) \quad (1-1)$$

でよく再現されることが明らかとなった。ここで、 $T^*$ と $B^*$ は、フィッティングパラメーターである。また、パルス磁場を用いて、より強磁場域に測定を拡張した結果、更に低

温強磁場側で、磁気抵抗にいくつかの特徴的な構造が見出された。特にそのうちのひとつは、 $^3\text{He}$ 温度域で顕著となり、その転移磁場の温度依存性は(1-1)式の関数形で表されることから、これも何らかの多体的な効果による相転移であると考えられている。

(2)に属するものとしては、非線型伝導[7]及び伝導度の周波数依存性[8, 9]の測定が行われている。前者については、横磁気抵抗 ( $\rho_{xy}$ ) に非線型伝導が現れている。このことは、CDW転移であるという理論的解釈を支持する一方で、CDWの方向については、 $c$ 軸方向であるという解釈と食い違いを示している。後者については、相転移後の複素伝導度がCDWの剛体モデルから予想される周波数依存性を示し、ピン止めの周波数は、約400 kHz程度であると結論している。

(3)としては、荷電不純物効果[10]や圧力効果[11]による転移温度の変化等が調べられている。これらの結果は、CDW転移であるという解釈、または上述した転移温度の経験式を基礎にして理解される。また印加磁場の角度依存性[12]も調べられており、印加磁場の $c$ 軸に平行な成分が有効であるという結果が得られている。これらの結果は、吉岡・福山の解釈を支持していると考えられる。

以上に記したように、これまでの実験結果は、いずれも大筋で吉岡・福山の理論による解釈を支持しているといつてよい。また、理論的研究はその他に杉原[13]によるもの、高橋・高田[14]によるものがある。それらは、基本的にこの相転移を $c$ 軸方向の $2k_F$ 型の不安定性として考えている。但し、前者は、CDW転移を起こすとされるランダウサブバンドが異なっているとし、後者は、スピン密度波 (Spin Density Wave; SDW) の形成がより有利であるとしている。

## 1-2 グラファイトの電子構造

本節では、グラファイトの電子構造について簡単にまとめる[15, 16]。

グラファイトは、ビスマスやアンチモンと並んで代表的な半金属であり、炭素原子からなる単体結晶である。その結晶構造は図1-1の様に蜂の巣状に炭素原子の並んだ原子面が、A B A B A B...の様に2面を単位として $c$ 軸方向に周期的に積み重なってできている層状物質である。結晶構造を反映して、ブリルアンゾーンは、図1-2の様な六角柱になる。炭素の価電子は、 $(2s)^2(2p)^2$ の4個で、3個が $\sigma$ バンドを占め、1個が $\pi$ バンドを占める。面間の相互作用を考えない二次元グラファイトでは、結合 $\pi$ バンドと反結合 $\pi$ バンドがK点で接し、そこをフェルミ準位が横切するため、零ギャップ半導体となる[17] (図1-3)。三次元グラファイトのバンド構造は、フェルミ面近傍を除けば大域的には二次元グラファイトのそれと殆ど同じであるが、面間の相互作用を考えることにより、 $\pi$ バンドのK点での縮退が解けて、 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 程度の伝導電子と正孔を生ずる。フェルミ面は図1-4に示す様にHKH稜に沿って細長く伸びている。HKH軸に沿ったフェルミ面近傍のバンド構造は、SlonczewskiとWeiss[18]が $k \cdot p$ 摂動と群論を用いて導いた以下の有効ハミルトニアン

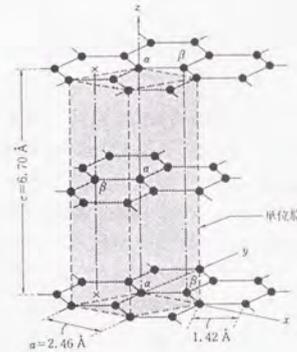


図1-1：グラファイトの結晶構造[15]。

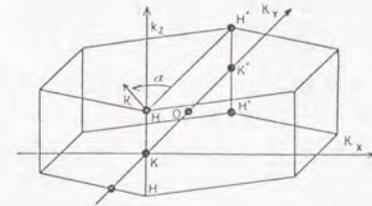


図1-2：グラファイトのブリルアンゾーン[19]。

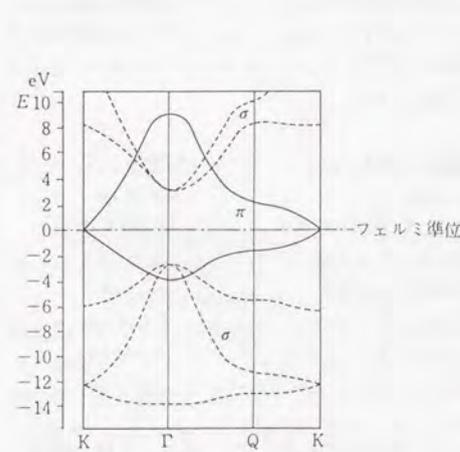


図1-3：2次元グラファイトのバンド構造[15]。

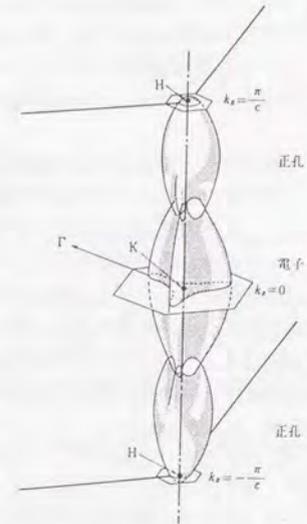


図1-4：グラファイトのフェルミ面[15]。

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & H_{13} & H_{13}^* \\ 0 & E_2 & H_{23} & -H_{23}^* \\ H_{13} & H_{23}^* & E_3 & H_{33} \\ H_{13} & -H_{23} & H_{33}^* & E_3 \end{pmatrix} \quad (1-2)$$

$$\begin{aligned} E_1 &= \Delta + 2\gamma_1 \cos \pi \xi + 2\gamma_5 \cos^2 \pi \xi & H_{13} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\gamma_0 + 2\gamma_4 \cos \pi \xi) \sigma e^{i\alpha} \\ E_2 &= \Delta - 2\gamma_1 \cos \pi \xi + 2\gamma_5 \cos^2 \pi \xi & H_{23} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_0 + 2\gamma_4 \cos \pi \xi) \sigma e^{i\alpha} \\ E_3 &= 2\gamma_2 \cos^2 \pi \xi & H_{33} &= 2\gamma_3 \cos(\pi \xi) \sigma e^{i\alpha} \end{aligned}$$

(1-3)

( $\xi = c_0 k_x / \pi$ ,  $\sigma = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 k_y$ ,  $\alpha$ は面内の位相角(図1-2)、 $a_0, c_0$ は、格子定数。)がよく記述される。更に、McClure[19]が層間の相互作用が小さいことから、 $z$ 方向にフーリエ展開し、エネルギーの解析的表現を与えた。これを、SWMモデルという。このモデルでは、フェルミ面は次の7つのバンドパラメーターとフェルミエネルギーで表される。これらのパラメーターは、各種の実験から決定される。

$\gamma_0$ : (面内の最近接原子同志の重なり積分)	+2.85 eV
$\gamma_1$ : (隣接層の $\alpha$ タイプ原子同志の重なり積分)	+0.31 eV
$\gamma_2$ : (一つおきの隣接層の $\beta$ タイプ原子同志の重なり積分)	-0.0185 eV
$\gamma_3$ : (タイプ $\alpha$ と隣接層のタイプ $\beta$ の原子間の重なり積分)	-0.29 eV
$\gamma_4$ : (隣接層の $\alpha$ タイプと $\beta$ タイプ原子の重なり積分)	+0.18 eV
$\gamma_5$ : (一つおきの隣接層 $\alpha$ タイプ原子同志の重なり積分)	-0.0185 eV
$\Delta$ : ( $\alpha$ サイトと $\beta$ サイトの違いによるエネルギーシフト)	+0.009 eV
$E_F$ : ( $E_3$ バンドのK点の値をゼロとして測ったフェルミエネルギー)	-0.022 eV

3次元グラファイトのHKH軸に沿ったバンド構造を図1-5に示す。 $E_3$ バンドは、HKH軸上では、本来電子的なバンドと正孔的なバンドとが2重に縮退している。また、各バンドはスピンによる2重縮退とHKHとH'K'H'の2重縮退を持っている。

また、上記のパラメーター $\gamma_5$ は、フェルミ面の3回対称歪みを与える。これを無視して $H_{33}=0$ とすると、(1-2)は容易に対角化され、エネルギー固有値は次の簡単な形で与えられる。

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}(E_2 + E_3) \pm \left[ \frac{1}{4}(E_2 - E_3)^2 + (\gamma_0 + 2\gamma_4 \cos \pi \xi)^2 \alpha^2 \right]^{1/2} \\ E &= \frac{1}{2}(E_1 + E_3) \pm \left[ \frac{1}{4}(E_1 - E_3)^2 + (\gamma_0 - 2\gamma_4 \cos \pi \xi)^2 \alpha^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (1-4)$$

次に、磁場を  $c$  軸に平行に印加した場合のバンド構造について述べる。基本的にはSWMモデルで  $k_z \rightarrow k_z + eA/\hbar$  ( $A$ は、ベクトルポテンシャル)と置き換えるランダウ・バリエルス代入によって、ランダウ準位は得られる。この場合も $\gamma_5=0$ とすることにより、問題は簡単化され、 $4 \times 4$ の行列の固有値問題に帰着する[20]が、3-8 T程度の比較的低磁場で生じる準位の交差は、 $\gamma_5$ によるものである。中尾[21]は、 $\gamma_5 \neq 0$ として無限次元の行列を数値的に対角化し、ランダウ準位を計算した。1 Tでの様子を図1-6に示す。HKH稜で、縮退していた $E_3$ バンドの縮退が解けて、高エネルギー側へ続く電子的なサブバンド群と低エネルギー側へ続く正孔的なサブバンド群とに分かれている。但しこの図ではスピン分離は無視されている。また、正孔的な最低ランダウサブバンドの指数は、 $n=-1$ と表す習慣になっている。

グラファイトは面内の電子、正孔の有効質量が、 $0.057m_0, 0.039m_0$ と小さいため $\hbar\omega_c$  ( $\omega_c = eB/m^*$ )は大きく、 $c$ 軸方向の有効質量が大きくバンド幅が狭いため、7.3 Tという比較的低磁場でスピンを含めて4本のサブバンドのみがフェルミレベルにかかる擬量子極限に入る。例として、図1-7に25 Tでのランダウサブバンドの様子を示す。

### 1-3 グラファイトの磁気抵抗異常

グラファイトの磁気抵抗は、7.3 Tで擬量子極限に入るまでShubnikov-de Haas (SdH)振動を繰り返すことを除けば、磁場に対しほぼ比例して増大する領域が約12 T程度まで続く。この磁場領域での磁気抵抗の振る舞いについてはMcClureら[22]が、Thomas-Fermi近似を用いたイオン化不純物の遮蔽距離の磁場依存性をAdamsとHolstein[23]の伝導度の表式に取り入れて説明している。15 T以降では磁気抵抗は、図1-8に示すように磁場比例からはずれて飽和傾向を示す。Brandtら[24]は、この磁場領域で $\sigma_{xx}$ の絶対値が減少する(図1-9)ことから、磁気凍結の影響であると考えた。杉原とWoollam[25]は、磁気凍結により $D^+(-e) \rightarrow D^0$ ,  $A^+(+e) \rightarrow A^0$ の様に、キャリアがイオン化不純物に帰して中性不純物を形成し、これによる散乱がイオン化不純物よりも弱いとして比例からのずれを説明した。20 T以上の磁気抵抗に関しては、Brandtら[24]の約50 Tまでの研究があり、約15 T以降も最高磁場まで飽和傾向が続くと考えられていた(図1-10)。

ところが、田沼ら[1]によって、29 Tまでのパルス強磁場下でグラファイトの磁気抵抗異常が、Kish Graphiteで見出された。この現象は、図1-11に示されているように、印加磁場を上昇していったときに、ある磁場で急激な磁気抵抗の上昇を示すというものであ

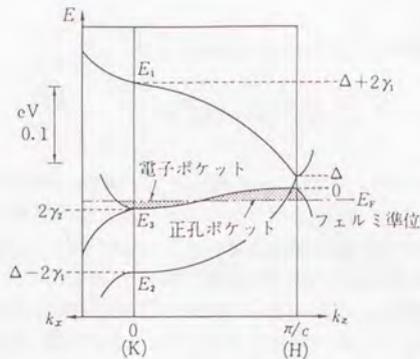


図1-5: 3次元グラファイトのバンド構造[15]。

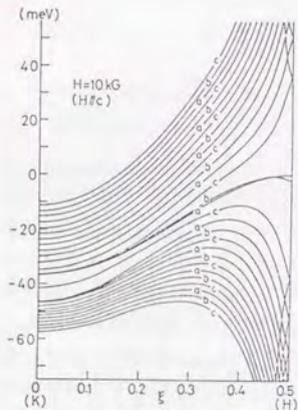


図1-6: 1 Tでのランダウ準位[21]。

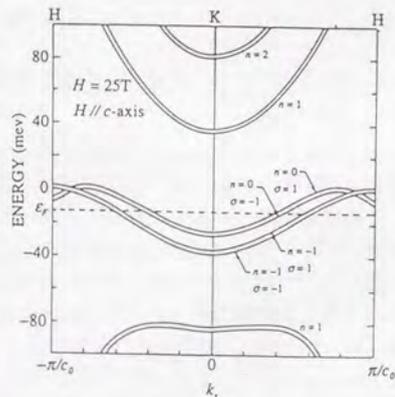


図1-7: 25 Tでのランダウ準位[6]。

る。抵抗異常の現れる磁場は温度に強く依存し、低温ほど低磁場側にずれる。

その後、家ら[3, 4]は、ハイブリッドマグネットと<sup>3</sup>He及び希釈冷凍器を用いることによって、29 T, 0.1Kまでの低温領域の精密な測定を行い、この現象を確認するとともに、転移磁場の温度依存性を詳細に調べた(図1-12)。

この現象は、異常な抵抗上昇の鋭さと転移磁場の強い温度依存性から、一電子的な振る舞いによって説明されるものではなく、電子系の多体効果に起因する相転移であることを強く示唆している。転移磁場の温度依存性は、転移温度の磁場依存性として表した実験式

$$T_c = T^* \exp(-B^*/B) \quad (1-1)$$

が実験結果をよく整理する(図1-13中の(1)で示される曲線)。ここで、 $T^*$ ,  $B^*$ は、フィッティングパラメーターである。この表式はBCS型の表式

$$k_B T_c = 1.13 E_F \exp[-1/N(E_F)V] \quad (1-5)$$

と比較されるものである。従って、(1-1)式中の $T^*$ はフェルミエネルギーに対応し、 $B$ は状態密度 $N(E_F)$ がほぼランダウ縮重度に比例していることに対応すると理解される。この表式は、次節で紹介する吉岡・福山[2]の理論から示唆される関数形である。家らの定めたフィッティングパラメーターの値は、 $T^*=64$  K,  $B^*=103$  Tであった。また、磁気抵抗異常の上昇の大きさは試料に依存するが、転移磁場の温度依存性は試料に依存しないことが、グラファイトの電子系に固有の現象であることを示唆している。

## 1-4 理論的解釈

この現象に対して、吉岡・福山[2]はランダウ量子化によるエネルギーバンドの1次元化に伴う $2k_F$ 型のCDW転移であると解釈している。

CDW状態とは、電子の電荷密度が空間的な周期構造を伴う状態である。特に1次元電子系は、波数 $2k_F$ の摂動ポテンシャルに対して不安定である[26, 27, 28]。波数 $q$ を持つ静電ポテンシャルに対する電子ガスの応答は、密度応答関数

$$\chi_0(q) = \sum_k \frac{f(E_{k+q}) - f(E_k)}{E_k - E_{k+q}} \quad (1-6)$$

で与えられる。但し、 $f$ はフェルミ分布関数、 $E_k$ は波数 $k$ の電子のエネルギーを表す。この量は、系の次元に強く依存し、1次元系では、

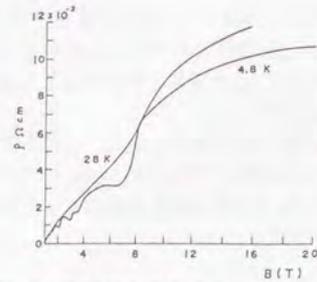


図1-8：約20 Tまでのグラファイトの磁気抵抗[25]。

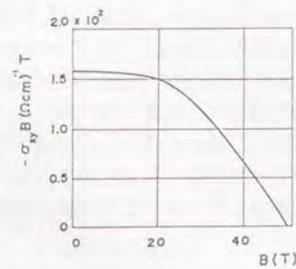


図1-9：グラファイトの $\sigma_{xy}B$ の磁場依存性[25]。



図1-10：約50 Tまでの磁気抵抗[24]。

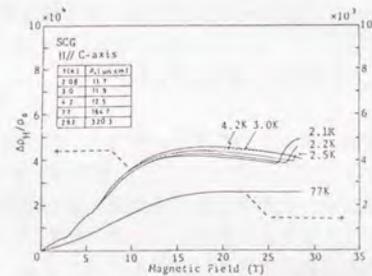


図1-11：グラファイトの磁気抵抗異常[1]。

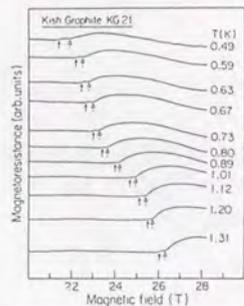


図1-12：グラファイトの磁気抵抗異常の温度変化[3]。

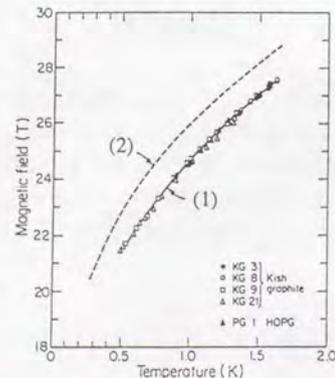


図1-13：転移温度と磁場の関係[3]。

$$\chi_0(q) = \frac{2m}{\pi n \hbar^2 q} \ln \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right| \quad (1-7)$$

となり、絶対零度、 $q=2k_F$ で、密度応答関数が対数発散する。 $(m$ は電子の有効質量、 $n$ は電子の平均の数密度。)密度応答関数の発散は、無限小の摂動ポテンシャルに対して有限の振幅を持つ密度波が生じることを意味する。従って、自由電子ガスは、絶対零度で自発的に波数 $2k_F$ のCDWを生じる。電子間のクーロン相互作用を考えると、密度応答関数は

$$\chi(q) = \frac{\chi_0}{1 - (U_q - V_q)\chi_0} \quad (1-8)$$

という形で表わされる。ここで、 $U_q$ は交換相互作用の $q$ 依存性を残した平均値である。 $V_q$ は、直接クーロン相互作用を表し、斥力的な相互作用を表す。 $U_q - V_q > 0$ であるとき、 $\chi_0(q)$ は、 $q=2k_F$ で絶対零度に向けて、発散していくので、(1-8)式は有限温度で分母がゼロになり発散し、自発的に密度波状態となる。これは、交換相互作用によるCDW転移を意味する。電子・格子相互作用によるCDWの場合は、(交換相互作用は無視して、)  $U_q$ を電子・格子相互作用と考えればよい。また、SDW状態は、スピン密度が空間的な周期構造を持つ状態であるが、異なるスピンの電子が互いに位相の $\pi$ だけ異なる密度波を形成しているために、電荷密度は空間的に一様である。そのため、SDW転移を議論する場合は、(1-8)式で、 $V_q=0$ という形の応答関数を考えることになる。

さて、グラファイトのバンド構造は強磁場下ではランダウ量子化に伴って1次元化し、量子極限下ではフェルミレベルに、 $(n, \sigma)=(0, \pm 1), (-1, \pm 1)$ の4本だけのバンドが残る(図1-7)。このような状況下では、様々なネステイング条件がある。同一サブバンド間を結ぶ $2k_F$ は、CDW。異なるスピン間を結ぶ場合は、SDW。電子と正孔バンド間を結ぶ場合は、励起子相(Excitonic Phase)である。吉岡・福山は、これらの $2k_F$ 型の不安定性の転移温度をそれぞれ独立に、平均場近似を用いて評価した(図1-14)。その結果、(0,1)バンド間に対応するCDW転移が最も高い転移温度を持つことが結論された。(パイエルズ転移は、 $c$ 軸方向の電子格子相互作用が弱いため、遥かに起こりにくい。)

CDW転移が起きれば、(0,1)バンドのフェルミ準位にギャップが開く。ギャップの開く方向は $c$ 軸方向であるが、それに伴いキャリア数が減少するため横磁気抵抗が大きく増大を示す。グラファイトの特殊な事情として、ブリルアンゾーンのH'K'HとH'K'H'の非等価な二つの稜に存在する電子系が、互いに位相の $\pi$ だけ異なるCDWを形成することによって直接クーロン相互作用によるエネルギーの損をなくし、交換相互作用を有利に働かせることによって転移温度を上げている。(これは、(1-8)式で考えるとSDWの場合と同様、 $V_q=0$ に相当する。)転移温度は、密度応答関数が発散する温度として、

$$T_c = \frac{8\gamma}{\pi} E_F(H) \frac{\cos^2(\pi\xi_{0,1})}{\cos(2\pi\xi_{0,1})} \exp\left[\left\{-\frac{2\pi\hat{u}}{c_0(2\pi)^2} \left(\frac{d\xi_{0,1}}{dE_{0,1}}\right)^{-1}\right\}\right] \quad (1-9)$$

で与えられる。(γ=1.78 (Euler 定数), ℓ²=ħ/eB (Larmor 半径), ξ₀,₁=c₀k\_F₀,₁/2π, ũは交換相互作用の平均値) この表式はフィッティングパラメーターとして静的誘電率εをũの中に入れてある。図1-13中の(2)はε=10に対する曲線であるが、このεを適当な値に定めることによって、転移温度の磁場依存性がよく再現されることは、この理論の正当性を支持している。また図1-14から分かるように、CDW転移後、印加磁場を上げていくことにより、再び正常相に戻る(リエントラント転移)が予想される。これは(0,1)バンドが、約60 Tで、フェルミレベルから上に抜けてしまうためである。

また杉原[13]によれば、CDW転移するのはn=-1のサブバンドである。これは、電子間のクーロン相互作用のスクリーニングの磁場依存性が異なるためである。

最近、高橋・高田[14]による計算も提示されている。彼らは、グラファイトのブリルアン帯のエネルギー的に縮退した、等価でないHKHとH'K'H'稜に存在する二つの電子系を区別して取り扱った。これら二つの電子系は空間的に異なる層に局在しているため、互いに位相をπずらしても空間的電荷密度を完全に打ち消しあうことができない。そのため、CDW転移で直接クーロン項はキャンセルされない。第一原理のハミルトニアンからギャップ方程式を数値的に解いて、転移温度を評価した結果、最も転移温度の高い転移は、n=0のサブバンドのSDWであるという結果を得ている。

## 1-5 非線型伝導と周波数依存性

グラファイトの電子系が低温強磁場下で示す相転移が、CDWであるという解釈を支持する実験結果として、NbSe₂[29, 30]などで見られるようなCDWに特徴的な非線型伝導や周波数依存性が報告されている。これらの現象は、CDWが、荷電不純物などによるピン止めをはずして、集団として運動すること(スライディング)に起因している。

CDWのスライディングに対する理論的解釈は、大別して二つある。CDWのスライディングを古典的なポテンシャルの乗り越えであると考えたものと量子論的なトンネリングと考えるものである[31, 32]。現時点で決着は付いていないが、前者で多くの現象に定性的な説明を与えることができる。前者の立場で、最も簡単なモデルはCDWを剛体とみなすものであるが、直流および交流電場に対する応答の最も基本的な性質は説明される。但しこのモデルは、例えば、福山-Lee-Rice 模型[33]と比較するとCDWの変形が取り込まれていないなど、記述できない部分を明らかに持ち合わせている。

CDWを剛体(荷電物体)と見なし、周期ポテンシャル中に置かれていると考える(図1-15)。基本的な運動方程式は、

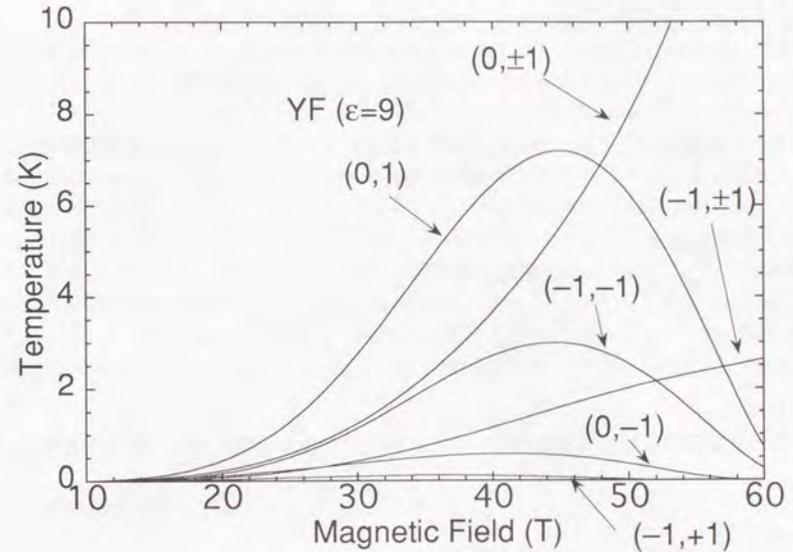


図1-14: 吉岡・福山理論に基づく転移温度の計算結果。

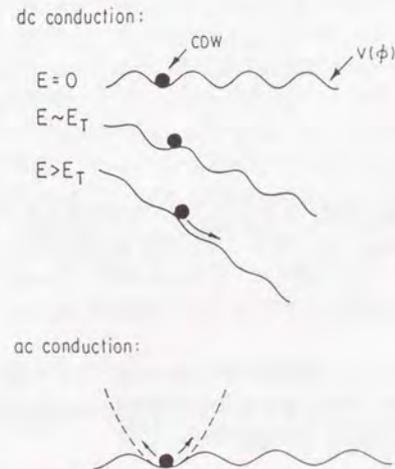


図1-15: CDWのスライディングの古典的モデルの模式図[28]。

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + \frac{\omega_0^2}{Q} \sin Qx = \frac{eE}{m^*} \quad (1-10)$$

となる。現象論的に左辺第2項に減衰項が導入されている。これより、複素伝導度

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \sigma(\omega) &= \frac{ne^2\tau}{m^*} \frac{\omega^2/\tau^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2} \\ \operatorname{Im} \sigma(\omega) &= \frac{ne^2\tau}{m^*} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)\omega/\tau}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2} \end{aligned} \quad (1-11)$$

が導かれる。

また、直流電場に対して閾電場 $E_T$ の存在は明らかであり(図1-15)、直流伝導度は、

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{DC}}(E) &= 0 & (E < E_T) \\ \sigma_{\text{DC}}(E) &= \frac{ne^2\tau}{m^*} [1 - (E_T/E)^2]^{1/2} & (E \geq E_T) \end{aligned} \quad (1-12)$$

但し

$$E_T = \frac{1}{Q} \frac{m^* \omega_0^2}{e} \quad (1-13)$$

である。

SDWの場合もまた、CDWと同様、スライディングが期待される[34, 35]。但し、SDW状態では、電荷密度が空間的に一様であるので、荷電不純物によるピン止めは、2次振動の効果して生じる。そのことを反映して、ピン止めポテンシャルの周期はSDWの周期の半分となる。実際、SDW転移を示す物質でも、(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>[36]などで、非線形伝導などが観測されている。

さて強磁場下のグラファイトの非線形伝導に関しては、家とDresselhaus[7]による研究がある。グラファイトの磁気抵抗は、相転移後の磁場領域で非線形伝導を示す(図1-16)ことが報告されており、伝導度は、経験的な表式

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 + \sigma_0 \left[ 1 + \left( \frac{E_0}{E} \right)^\alpha \right]^{-1} \quad (1-14)$$

に従う。ここで、 $E_0$ は閾電場に対応し、 $\alpha$ はスイッチングの鋭さを表すパラメーターである。典型的な値として、 $E_0=117$  mV/cm,  $\alpha=6.4$ であるとした。但し、非線形伝導が観測されているのは、横磁気抵抗である。このことは、CDWの波数ベクトルが面に大きな成分を持つことを意味する。このことは、 $c$ 軸方向のCDW転移であるとする理論的解釈とは矛盾する。

中村ら[8]は、1-150MHzの周波数領域の交流及び直流の測定を行った。その結果、交流測定では、直流と比べて、磁気抵抗異常の大きさが大幅に抑制された(図1-17)。また、転移前の負の微分抵抗もまた交流測定によって抑制された。更に負の磁気抵抗の大きさと転移による抵抗上昇の大きさの間の正の相関を指摘した。このことは、負の磁気抵抗が相転移の前駆現象である可能性を示唆する。また、ピン止め周波数は1MHz以下にあるとした。高増ら[9]は、系統的に周波数依存性を調べ(図1-18)、CDWの古典的な剛体モデルを用い、(1-11)式から、ピン止め周波数はおよそ400 kHz程度であるとした。

## 1-6 不純物効果、圧力効果など

この磁気抵抗異常に関して知見を得るために、その他にも様々な輸送現象の実験が行われてきている。それをいくつか紹介する。

家ら[10]は、荷電不純物濃度が異なる2種類の試料について調べた。それらはタイプA、タイプBと呼ばれており、ホール効果の測定から、タイプAとBでそれぞれ、 $\sigma_y B = 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度で、共に電子過剰である。

転移温度にして0.1 K程度タイプBは低い(図1-19)。また、転移磁場での抵抗異常の現れ方も異なり、タイプAは転移点において鋭く立ち上がるのに対して、タイプBは立ち上がりが緩やかである(図1-20)。両者の間の転移温度の違いと転移磁場付近での振舞いの違いは、CDWに対する対破壊の効果[37, 38]として説明される。対破壊があるときの転移温度 $T_c$ は、不純物散乱による緩和時間を $\tau$ 、不純物のないときの転移温度を $T_{c0}$ とすると、ダイ・ガンマ関数 $\psi$ を用いて、

$$\ln \left( \frac{T_c}{T_{c0}} \right) = \psi \left( \frac{1}{2} \right) - \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\hbar}{2\pi k_B T_c \tau} \right) \quad (1-15)$$

で与えられる。不純物濃度がそれほど大きくないとき、ダイ・ガンマ関数を1/2のまわりで展開して、

$$T_c = T_{c0} - \frac{\pi}{4} \frac{\hbar}{k_B \tau} \quad (1-16)$$

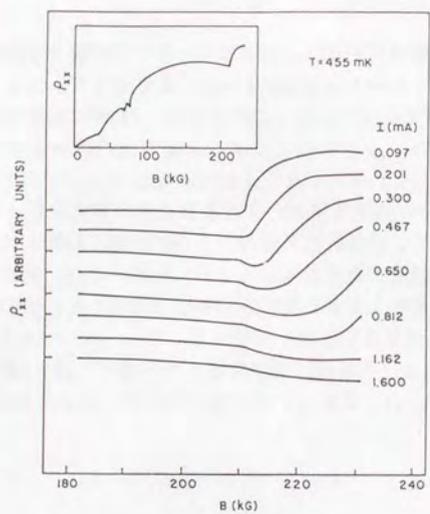


図1-16：磁気抵抗の非線型伝導[7]。

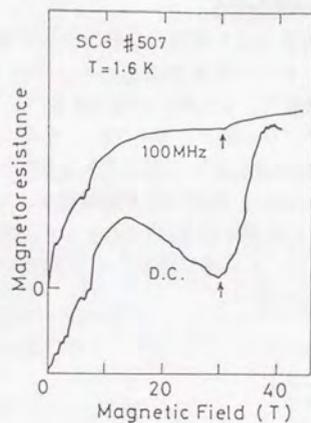


図1-17：直流磁気抵抗と交流磁気抵抗[8]。

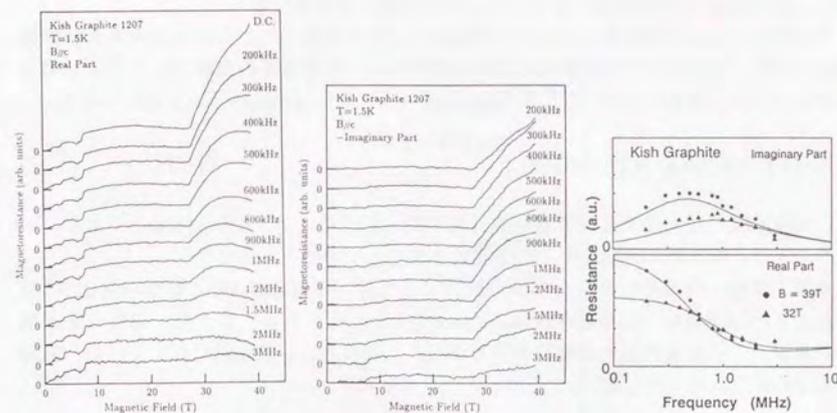


図1-18：磁気抵抗（実部と虚部）の周波数依存性[9]。

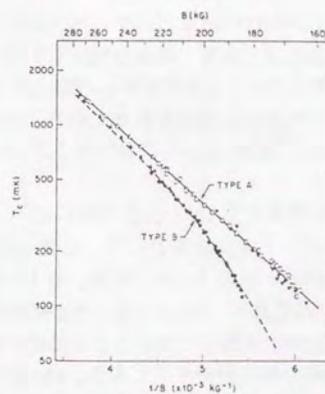


図1-19：タイプAとタイプBの転移温度の磁場依存性[10]。

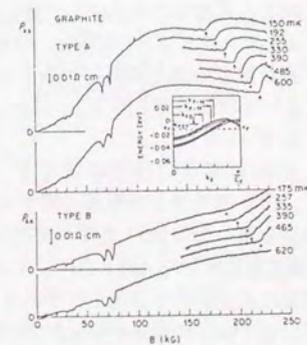


図1-20：タイプAとタイプBの磁気抵抗異常[10]。

と表せる。グラファイトの低温での抵抗率から求めた $\tau \sim 3 \times 10^{-11}$  sを(1-16)式に代入すると、転移温度の下がり方は0.2 Kとなり、実験結果と同程度になる。

また家ら[11]は、転移温度の磁場依存性の圧力効果を調べた。圧力を加えると転移温度は下がり、圧力 $P$ 下での転移温度の磁場依存性は、転移温度の実験式に、バンド幅を決めるパラメータ $\gamma_2$ の圧力依存性を $P$ の1次式  $\gamma_2(P) = (1 + \alpha P)\gamma_2(0)$  で取り込んだ表式、

$$T_c = T^*(1 + \alpha P) \exp[-B^*(1 + \alpha P)/B] \quad (1-17)$$

で、転移温度の圧力効果は説明される(図1-21)。(ここで、 $\alpha \sim 0.03 \text{ kbar}^{-1}$ である。)このことは、BCS型の実験式(1-1)の妥当性を支持しているといえる。

吉岡・福山の理論を拡張した吉岡の計算によれば、印加磁場 $B$ を $c$ 軸から角 $\theta$ だけ傾けたときの転移温度の磁場依存性は、 $B \cos \theta$ でスケールされる。つまり、磁場の垂直成分のみが、この磁場誘起相転移に有効である。このことは、Timp[12]らによって、実験的に確かめられた(図1-22)。

## 1-7 強磁場相での振る舞い (1)

落水ら[5]は、最高52 Tまでのパルス磁場を用いて広範囲な温度域(1.5 K-10.8 K)で、測定を行った。その結果として、次のようないくつかの新たな知見を得た。

- 1) CDW転移によって急激に上昇した磁気抵抗が40 T付近をピークに再び減少に転じ、正常相から外挿した値に近づく。これは、吉岡・福山の理論で予想されるリエントラント転移が、50-60 T程度で起きることを予想させる(図1-23)。
- 2) 高温域での測定から、48 Tまでの磁場では9.3 KまでCDW転移が起き、10.8 Kでは相転移が起きない(図1-24)。また、実験式(1-1)において、 $T^* = 273$  K,  $B^* = 140$  Tとした。

- 3) CDW転移後の強磁場域で3つの新たな構造を見いだした(図1-25)。

その他に、より強磁場での相図に関する知見を得ようとする試みとして、三浦ら[39]の電磁濃縮法を用いた約110 Tまでの交流測定(150 MHz)がある。その結果、41 Tと79 Tの位置に構造を見出した(図1-26)。この測定の初期温度は、7.0 Kであったが磁場印加時の渦電流による試料の温度上昇があるため、測定時の温度を見積ることは困難である。従って、41 T付近の構造が知られているCDW転移であるのか不明である。80 Tの構造に関しては、70 Tで予想される半金属-半導体転移、吉岡・福山の理論から予想されるリエントラント転移を含めた何らかの相転移の可能性もある。彼らは、二つの構造はバンド計算から予想される、SdH振動である可能性が高いという解釈をしている。

また最近、高増ら[40]による一巻きコイル法を用いた約100 Tまでの直流測定の試みがあるが、転移を明確にとらえるには至っていない。

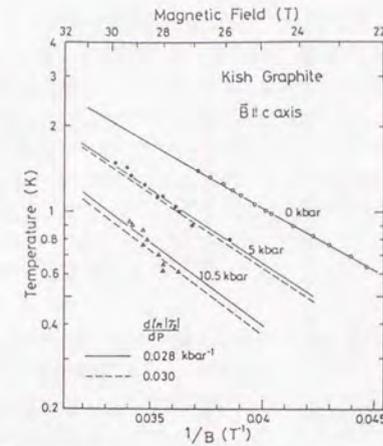


図1-21: 転移磁場の圧力依存性[11]。

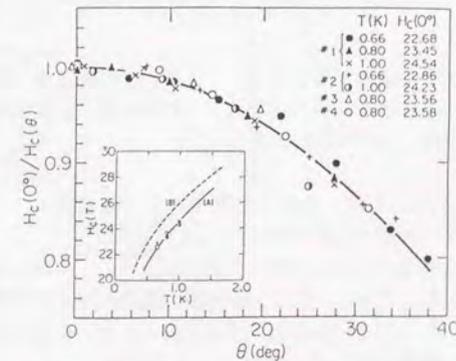


図1-22: 転移磁場の角度依存性[12]。

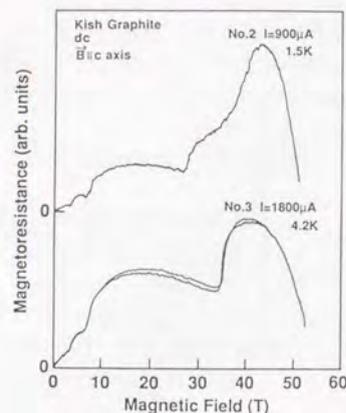


図1-23：約50 Tまでの磁気抵抗[5]。

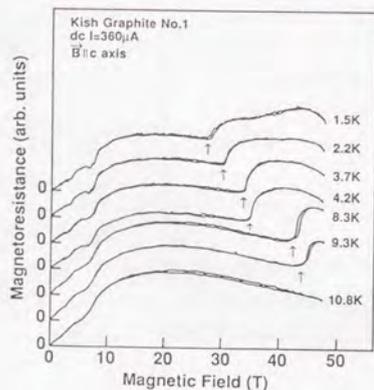


図1-24：高温域にまでわたる磁気抵抗の温度変化[5]。

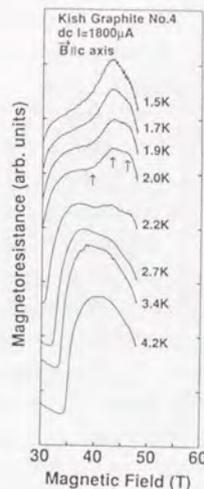


図1-25：高磁場領域におけるいくつかの構造[5]。

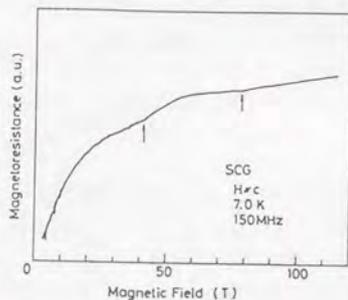


図1-26：約110 Tまでの磁気抵抗[8]。

## 1-8 強磁場相での振る舞い (2)

矢口ら[6]によって、パルス磁場を用いた測定は $^3\text{He}$ 温度域（最低温度0.6 K）に拡張された。最高磁場は、43 Tまでであったが、従来からCDW転移 ( $\alpha$ ) として知られていた転移のほかに、更に強磁場側に3つの構造（低磁場側から順番に、 $\beta, \gamma, \delta$ ）を指摘した（図1-27）。これら4つの構造での磁気抵抗の振る舞いは、 $\alpha$ で、鋭く立ち上がり、その後飽和して減少に転ずるが、再び（やや緩やかに）増加に転ずる。この増加に転ずる点が転移 $\beta$ である。但し、 $\alpha$ と比較すると転移点を明確に定義することは難しい。その後、僅かながら肩を持つ。これを $\gamma$ とした。更に強磁場側で折れ曲がるように減少傾向を示す。これが、 $\delta$ である。新たな3つの構造 $\beta, \gamma, \delta$ のうち $\beta$ と $\delta$ は、落水らが、指摘していたもの（図1-25）と対応するものであると考えられている。 $\gamma$ は、1.0 K以下で初めて現れる新しいものであった。

新たな構造の中で、最も興味深い性質を持っていると考えられるのは $\beta$ である。この転移は、 $^3\text{He}$ 温度域で特に顕著になり、強い温度依存性を示すことが明らかとなった。特に転移磁場の温度依存性は、 $\alpha$ と同様の関数形(1-1)を示し（図1-28）、類似の多体的な電子相転移ではないかと考えられている。また、この新たな相転移 $\beta$ は、CDW転移と考えられていた $\alpha$ が、低温ほど磁気抵抗の構造が小さくなっていくという普通とは逆の温度依存性を示すのに対して、 $\beta$ は低温になるに従って構造が顕著になるという特徴を持っている。

## 1-9 残された問題点と本論文の目的

これまでの研究で残された問題点として、次のようなものが挙げられる。

まず、従来の理論通り  $c$  軸方向の密度波転移が起きているとした場合、転移を起こしているのはどのランダウサブバンドで、その転移はCDWとSDWのどちらなのかという問題がある。

1-5節で紹介した非線型伝導の結果は、CDW（またはSDW）の向きが面内方向であることを意味している。このことは、従来の理論が定性的に正しくないことを意味している。また、その場合、この転移が何であるかという問題が生じる。

また、図1-27中の $\alpha$ については、比較的良好に調べられているが、 $\beta$ については、転移磁場の温度依存性が調べられているのみで、情報が少ない。

注意すべき点として、CDWが生じている方向は、印加磁場と平行な  $c$  軸方向であると解釈されているにも拘わらず、調べられているのは、面内の伝導ばかりであるということが挙げられる。特に、スライディングによる非線型伝導は密度波の生じている方向にのみ起こるはずであり、密度波の生じている方向について情報を与えてくれる。

以上をふまえ、本研究では、まず中性子を照射して格子欠陥を導入し、転移に対する効果を調べた。導入された欠陥はアクセプターとして働くことが知られているので、フェ

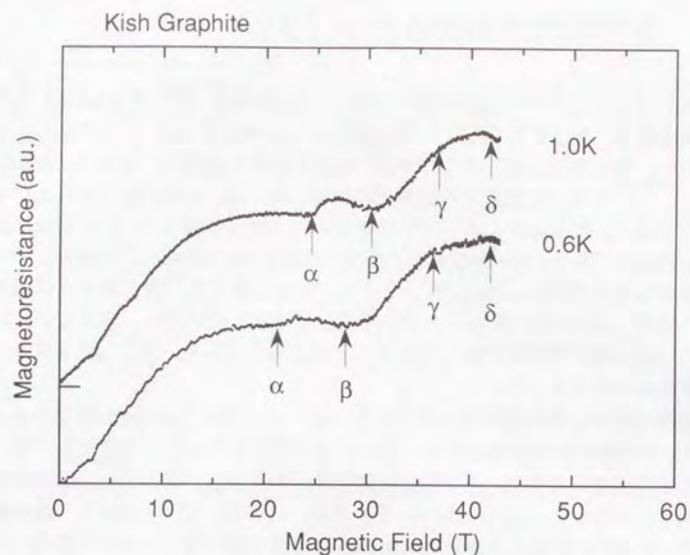


図1-27：高磁場領域におけるいくつかの構造。

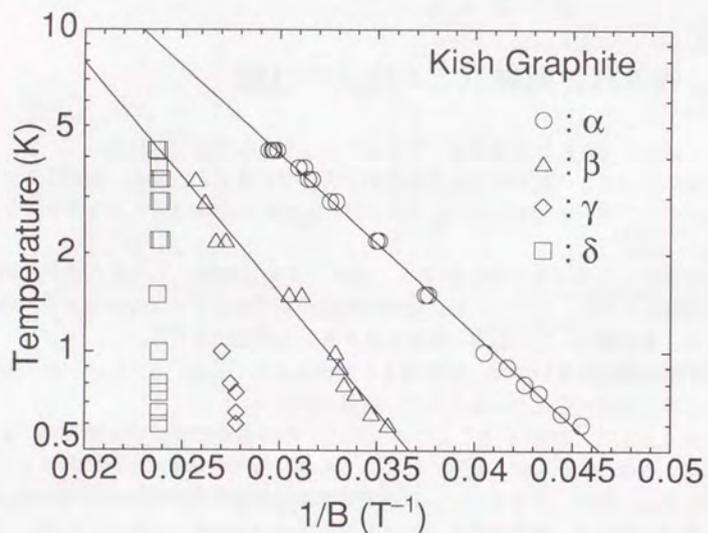


図1-28：転移磁場の温度依存性。

ルミレベルの位置を変化させる効果がある。また、それと同時に散乱を増加させる。次に、問題としている相転移をより直接的にとらえることを目指して、 $c$ 軸方向の伝導を調べた。また、非線型性については $c$ 軸方向と面内方向の両方について調べた。

本論文の題目中にあり、本研究において研究対象としている磁場誘起電子相転移とは、図1-27中の $\alpha$ 、 $\beta$ に代表されるように転移磁場が温度依存性を示す多体的な効果によるものを全て指すものとする。尚、本論文では、前節で紹介した転移 $\alpha$ 、転移 $\beta$ （あるいは、単に $\alpha$ 、 $\beta$ ）という呼称を用いることにする。

本論文の構成は、次の様になっている。まず本章で、予備知識の整理と問題点の指摘を行った。つづく第2章で、試料及び実験方法について述べた後に本論に入る。第3章で中性子照射の効果について、第4章で $c$ 軸伝導について、第5章で非線型伝導について述べる。最後に第6章で総合的な考察を行い本研究のまとめとする。

## 第2章 試料と実験方法

グラファイトの電子系は、低温強磁場下でCDW相とみられる秩序相に転移する。典型的な転移磁場の大きさとして25 T程度以上の強磁場を必要とする。また、更に強磁場側でも、新たな相に転移していると考えられている。これら磁場誘起電子相転移に関して、新たな知見を得るために、パルス強磁場下で電気伝導度の測定を行った。以下に試料と実験の方法について述べる。

### 2-1 試料

本研究で用いた試料は、Kish Graphiteと呼ばれる人工単結晶である。Kish Graphiteは、鉄融液から析出させてつくられるので、不純物としては微量の鉄を含んでいると考えられる。本研究で用いたのは、同一精製過程を経たKish Graphiteであり、個々の試料について調べてはいないが、いくつかの試料のホール測定の結果から、 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 程度の電子過剰であると推定される。

また、主に第3章で述べる中性子照射した試料は、上述したKish Graphiteに中性子を照射したものである。中性子照射は、日本原子力研究所のJRR-4機で行われた。Cdで熱中性子を吸収シカットしてあるので、誘導放射能は全くない。速中性子束は、 $1.1 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \text{s}$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ) である。照射時の温度は、約60 °C程度と推定される。また、欠陥を回復するために行ったアニールは、マッフル炉を用い空気雰囲気中で行った。

測定に用いた試料の大きさは、面内の伝導測定に用いたものは、長さ約2-3 mm程度、幅約1 mm程度、厚さ約数10  $\mu\text{m}$ 程度である。試料を極力薄くするために、粘着テープ等を用いて薄く劈開した。c軸伝導を測定した試料は、ワイヤーソーを用いて、 $0.5 \times 1.0 \text{ mm}^2$ に切断した。c軸方向の厚さは、およそ250  $\mu\text{m}$ 程度である。

以下、本研究で用いた試料の一覧を記す。

PK: Pristine Kish Graphite の意味で、中性子照射していないKish Graphiteを表す。

NK: Neutron-Irradiated Kish Graphite の意味で、中性子照射したKish Graphiteを表す。

NKの場合、数字の十の位は照射条件に対応する。

また、数字の後のcはc軸伝導を表し、Aはアニールしたことを表す。

PK#01c	4章、5章で使用
PK#02c	4章、5章で使用
PK#03	5章で使用
NK#11	3章で使用
NK#12	3章で使用

NK#21	3章で使用
NK#22A	3章で使用
NK#31	3章で使用
NK#41	3章で使用
NK#13c	4章で使用

### 2-2 パルス強磁場発生法

強磁場を発生する方法として、一般的なものは超伝導マグネットである。超伝導状態では電気抵抗がゼロなので、超伝導線材で巻いたコイルを液体ヘリウムで冷やすことによって、エネルギーの散逸なく磁場を発生させることができる。但し、超伝導線材の臨界磁場や臨界電流のために20 T程度が限界である。また、水冷式マグネットも導線の大量のジュール熱のため、発生磁場には上限がある。これらを組み合わせたハイブリッドマグネットを用いても現状では40 T弱が最高であり、これが定常磁場として得られる上限である。これ以上の強磁場を発生させる場合は、持続時間の短いパルス磁場を用いることになる。

パルス磁場発生法には、破壊的な方法と非破壊的な方法とがある。破壊的な方法としては、一巻きコイル法や電磁濃縮法などが挙げられる。前者は約200 T以上、後者は約550 Tの磁場発生が可能である。本節で述べようとしているのは、非破壊型の方法である。特に本研究で用いた巻線型コイルによる方法を想定して概説する[41, 42]。この方法の特徴は、磁場発生の再現性がよく、繰り返し測定を行うのに適していることと、得られる磁場のパルス幅が数 msから30 ms程度とかなり長いこと、比較的精密な測定が行えることである。

パルスマグネットによる磁場発生は、コンデンサーバンクに充電した電荷を瞬間的に多層巻きコイルに放電して得られるので、基本的には、回路はL, C, Rを直列につないだものになる。Rが十分小さく $R < 2\sqrt{LC}$ であるときには減衰振動となり、磁場波形は正弦波になる。磁場の発生時間は、近似的に $R \rightarrow 0$ として、 $T = \pi\sqrt{LC}$ となる。また、図2-1の様な多層巻きコイルに発生する最大磁場は、充電電圧を $V_0$ として

$$H_{\max} = \frac{NV_0\sqrt{C/L}}{2(a_2 - a_1)} \ln \frac{a_2 + \sqrt{a_2^2 + b^2/4}}{a_1 + \sqrt{a_1^2 + b^2/4}} \quad (2-1)$$

で与えられる。

これより、理想的には発生磁場の最大値は充電電圧に比例する。しかし、充電電圧を大きくすることによって、いくらでも高い磁場が得られる訳ではない。磁場発生時にコイルに働くマクスウェル応力 ( $I \times B$ に比例、即ち $B^2$ に比例) のため非破壊的に発生可能な磁場の上限が存在する。現在用いられている線材の強度から考えて、80 Tを越える磁

場の発生は破壊的な方法によらざるを得ない。磁場発生時にコイルに働くマクスウェル応力は、軸方向に内向きの力と半径方向に外向きの力である。従って、実際のマグネットの作製においては、如何にしてマクスウェル応力によるマグネットの破壊を防いで、強磁場を発生させるかということが問題となる。

パルスマグネットは強い磁場を発生すると、マクスウェル応力を受けて変形する。変形が進むとやがて破壊する。しかし実際に起こるマグネットの破壊は、線材の強度をマクスウェル応力が越えるためではなく、それよりも低い磁場で層間の絶縁破壊が起きているために起こる。破壊したマグネットを分解してみると、線材が激しく動いてマクスウェル応力の大きい第1層と第2層の間の絶縁破壊が起きていることが分かる。

従って、マグネットの作製に当たっては次のような点が重要な要素となる。

- 1) 磁場発生の際に、マグネットの線材が動かないように補強する。
- 2) 線材の層間の効果的な絶縁をする。
- 3) 線材に引っ張り強度の大きいものを使う。

これまでに、線材の間にエポキシ樹脂を含浸させて固め、外側をステンレスの筒で押え込んで補強する方法がよく採用されている。

近年、エポキシの代わりに氷を用いる方法が発案された。この氷を補強に用いる方法は、本河ら[43]によって最初に提案された。水を単に液体窒素で凍らせただけでは、十分な強度が得られないことから、水とアルミナの粉末のコンポジットを用いている。彼らは、この方法で、線材としてそれほど強度のない銅線を用いて、約40 Tの磁場発生に成功している。

嶽山ら[44]は、この方法の簡略化を図り、更に強い磁場を発生させることに成功した。彼らは、アルミナの粉末を使わず、マグネットの層間及び外側にガラス繊維テープを巻き付け、これに水をしみ込ませたものを凍らせて補強に用いた。また線材を銅線よりも強度のあるNbTiの入った銅線を用いることにより、58 Tの磁場発生に成功している。この線材の場合、機械的な強度はNbTiが、電気伝導は銅が、主として担っている。

この氷を用いる方法は、従来から行われてきたエポキシ樹脂によって補強する方法と比較して、次のような利点がある。

- 1) マグネットの冷却効率が大幅に改善され、磁場発生後の待ち時間が短くなり、マグネットの利用効率が上がった。
- 2) マグネット作製の手間が、大幅に簡略化された。
- 3) 氷が解けた後、再び凍らせることによって絶縁層の再生が可能である。

本研究では、基本的にこの嶽山らの方法に従って作製したパルスマグネットを用いた。実際のマグネット断面図を図2-2に示す。マグネットのサイズは、典型的な値として、図2-1中で $a_1=11$  mm,  $a_2=32$  mm,  $b=92$  mm,  $N=240$  程度である。インダクタンスは、650-700  $\mu$ H程度。これを、200 kJ, 16 mF または、300 kJ, 25 mFのコンデンサーバンクにつないで放電した。パルス幅は、約10 ms程度となる。実際に得られた磁場波形を図2-3に示す。マグネットは、磁場発生時に大電流が流れるため温度が上昇する。そのため、液体窒素につけて用いる。このことは、線材の電気抵抗を下げ、エネルギー的な損失を少なくしている。勿論、氷マグネットの場合、窒素温度まで冷やすことによって、水が

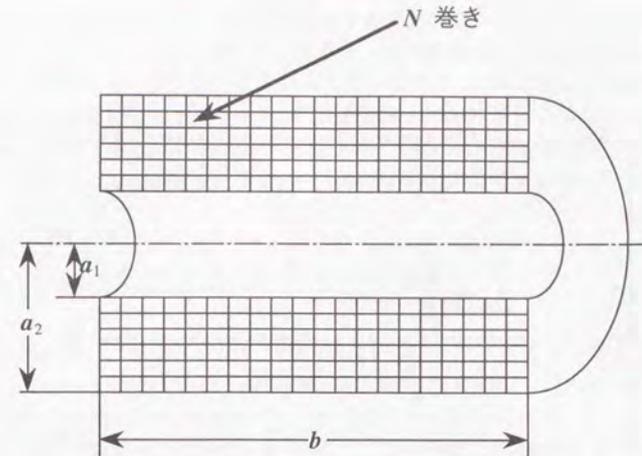


図2-1: 多層巻きコイルの模式図。

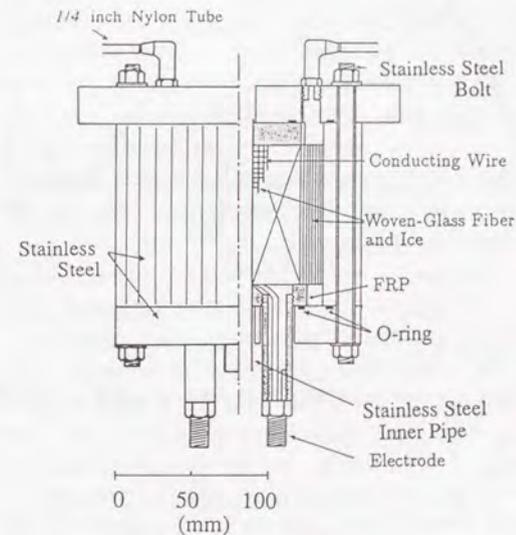


図2-2: 氷マグネットの断面図[44]。

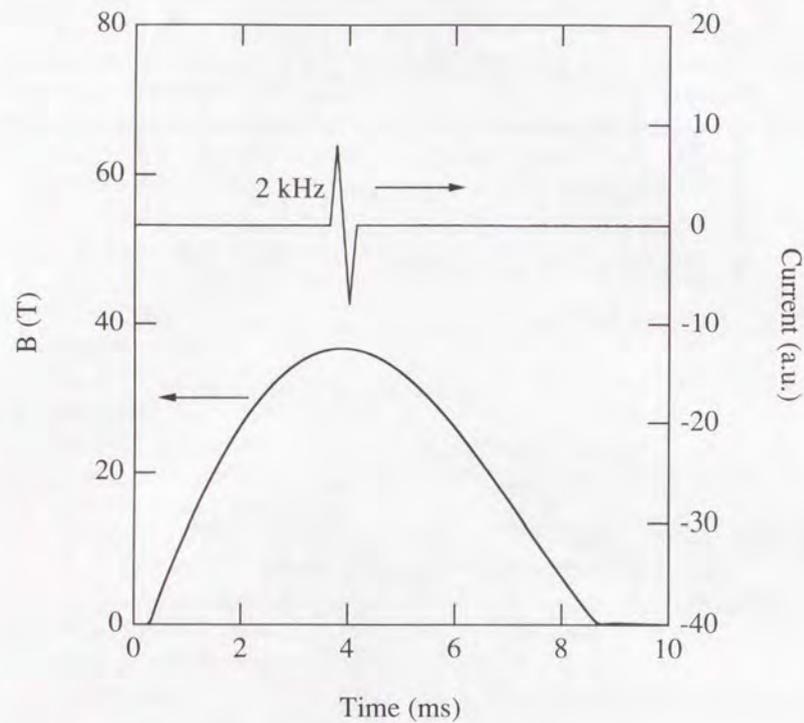


図2-3：パルスマグネットの磁場波形（下）と三角波による掃引（上）。

凍ってマグネットの補強をするという意味でも重要である。マグネットが十分窒素温度付近まで冷えているかどうかの判断は、マグネットの抵抗をモニターすることによって行う。また、同時にインダクタンス  $L$  のモニターも行う。このことは、磁場発生の際にマクスウェル応力を受けたマグネットの変形の程度について情報を与えてくれる。一般に、強磁場を発生するとマクスウェル応力の強い内側の層の線材が伸びて広がり、 $L$  は大きくなっていく。 $\Delta L/L$  の値は、マグネット破壊の危険の目安になる。

### 2-3 パルス強磁場下での抵抗測定

試料の  $c$  軸に平行に磁場を印加し、磁気抵抗を測定した。電極は金線 ( $100 \mu\text{m}\phi$ ) を銀ペースト (Du Pont 4922 または、6838) でつけ、四端子法を用いた。 $c$  軸方向の伝導を測定したときの電極配置は、図2-4に示した。試料の上下の面に対称になるように銀ペーストを塗った。(電極及び試料が上下で対称で、試料内部が理想的に一樣であれば、面内の抵抗成分を拾うことなく、 $c$  軸方向の成分のみを測定できる。) その際に、電流端子の面積がなるべく大きくなるようにした。これは、抵抗測定時の実効的な試料の厚さがなるべく大きくなるようにするためである。

測定は主として交流 (200 kHz) で測定した。交流測定は直流測定と比較して、パルス磁場発生時のノイズの影響を受けにくいこと、信号に重畳する誘導起電力の補償がいらぬことなどの利点がある。また、グラファイトの磁気抵抗は相転移した後、周波数依存性があることが知られているがこの周波数領域では、転移点付近の特徴が抑制されることなく、ほぼ直流測定の特徴を反映していると考えてよい。

交流測定のプロック図を示す (図2-5)。発振器 (NF 1940) からの交流の出力を、試料に直列につないだ十分に大きい抵抗 (典型的には  $10 \text{ k}\Omega$ ) を通して試料に加えることによって、擬似的に定電流測定を行っている。試料の電圧端子からの信号を差動アンプ (TEKTRONIX AM 502) で増幅し、バンドパスフィルター (FV-628B) を通す。この信号を発振器と同期を取った矩形波発振器 (HP 8115A) からの参照信号をミキサー (HP 10534A) で積算し、ローパスフィルター (FV-628B) で整流することによって位相検波し、瞬間波形記憶装置 (Nicolet Pro 40) に記録する。検波の際に、試料からの信号と矩形波発振器からの参照信号の位相を合わせる。この位相合わせは、低磁場 (3 T程度) で検波した信号が最大になるように矩形波発振器の出力に遅延をかけることで行う。このことは、低磁場での虚部がないことを仮定して、実部を測定したことに相当する。

直流測定のプロック図も示す (図2-6)。この測定系は、特に電流・電圧特性 (第5章) の測定の際に用いた。発振器から、パルス磁場よりも周期の長い矩形波の出力を、試料に直列につないだ十分に大きい抵抗 (典型的には  $10 \text{ k}\Omega$ ) を通して試料に加えることによって、擬似的に定電流測定を行っている。試料の電圧端子からの信号に、リード線のループが拾う誘導起電力が重畳するので、試料の近くに巻いた補償コイルで誘導起電力を取り出し、可変抵抗を適当に調節して誘導起電力部分を相殺するように、信号に

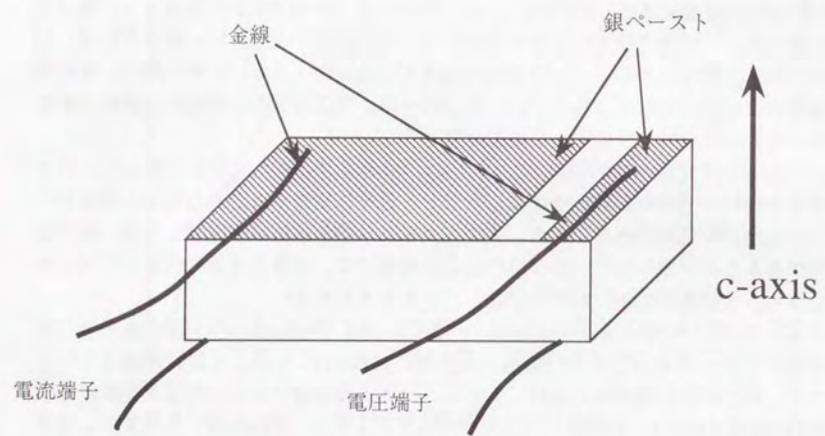


図2-4：c軸伝導測定 of 電極配置。上下の面に対称になるような配置にしてある。

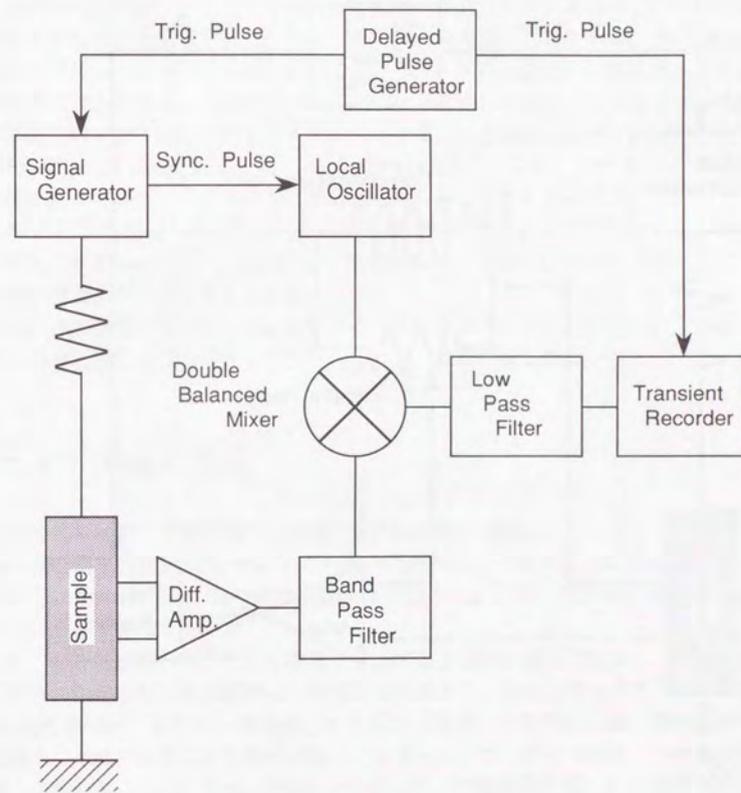


図2-5：交流抵抗測定 of ブロック図。

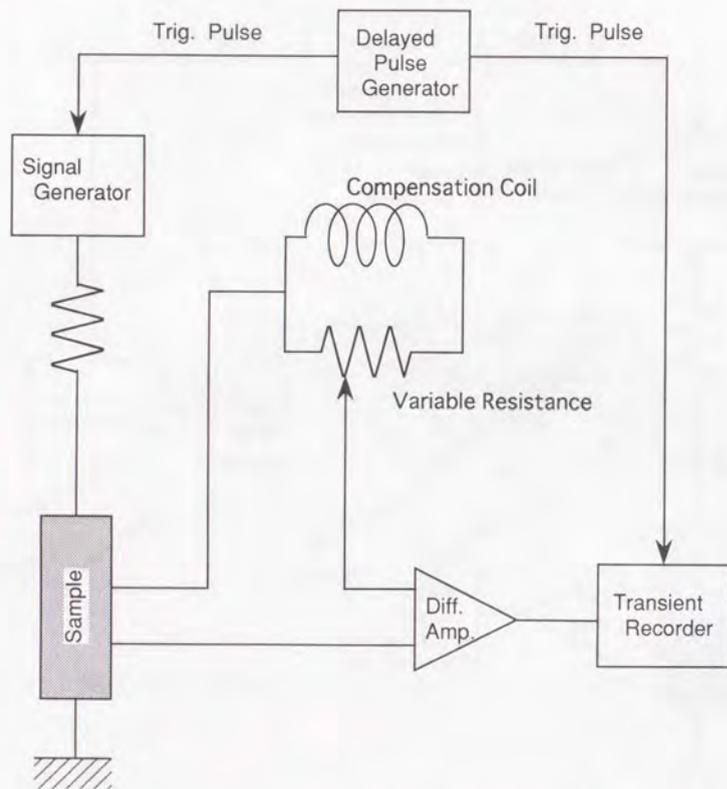


図2-6：直流抵抗測定のプロック図。

重畳させる。この信号を差動アンプで増幅して、瞬間波形記憶装置に記録する。電流・電圧特性の測定は、パルス磁場の頂上で1周期の三角波で電圧を印加して測定した(図2-3)。三角波の周波数は2-10 kHzを用いた。磁場のパルス幅は、約10 msであり、三角波での掃引が行われている間の磁場変化は、約1%以下であり、測定の間ほぼ一定であると見なしている。

また強磁場中では、電流リードがローレンツ力によって振動を受けるため、ノイズの原因となる。この対策として、リード線をグリースで固定した。

交流での電気抵抗の測定を行う場合、時間的に変動する交流電場が、どの程度試料に浸透しているのかを見積る必要がある。これは、表皮厚さ (skin depth)  $\delta = (2\rho/\omega\mu)^{1/2}$  を見積ることによって評価できる。 $\rho$ ,  $\mu$ はそれぞれ、試料の抵抗率と透磁率、 $\omega$ は、交流電場の角周波数である。グラファイトの場合、弱磁性(反磁性)であるから $\mu$ は真空の透磁率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/mで置き換えることにする。 $\omega$ (200kHz) =  $2\pi \times 200$  kHzとして、零磁場の時の $\rho \sim 10 \mu\Omega\text{cm}$ を代入すると、 $\delta \sim 10$  mmである。このことから、 $\rho$ のもっとも小さい零磁場の時でも、十分にバルクの性質を見ていると考えてよいだろう。

パルス磁場の試料への浸透も同様に表皮厚さから評価することが出来る。パルス磁場の波形は約10 msであり、上述の交流電場と比べて時間変化は十分に遅いので、磁場は十分に浸透していると考えられる。

また、印加磁場の値の測定は、試料の近くにピックアップコイルを巻いておき、検出される誘導起電力を数値積分することによって、磁場の値を得た。

## 2-4 温度の較正

本研究において、試料の冷却は液体 $^4\text{He}$ または $^3\text{He}$ を減圧して行った。(用いた $^3\text{He}$ 冷凍器の概略図を図2-7に示した。)得られた温度域は、パルス磁場印加前で、0.4-4.2 Kであった。これは、 $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ の飽和蒸気圧より求めた。また、補助的に熱電対(金鉄クロメル)を窒素標準で用いた。

但し、パルス磁場の特徴として磁場を印加すると試料に渦電流を生じ、そのジュール熱のために測定中の試料の温度は、磁場印加直前よりも上昇している可能性がある。特に $^3\text{He}$ 温度域では、温度の上昇は著しいと考えられる。このため、測定時の試料の温度を見積ることは、必ずしも容易ではない。しかしグラファイトの場合、これまでに定常磁場下の測定によって、約1.5 K以下については、CDW転移と見られる秩序相への転移磁場の温度依存性が詳細に調べられており、その温度依存性は試料によらない。このことを利用して、CDW転移する磁場位置から逆に測定時の試料の温度を見積った。その結果として、測定時の最低温度は0.5 Kと見積もられた。また、磁場印加前の温度が、0.7-0.8 K以上の温度域に関しては、磁場印加直前の温度での測定がなされていたと考えられる結果を得た。これは、試料の磁場に垂直な面積をなるべく小さくして、渦電流を流れにくくすることで、誘導電流による発熱を最小限に抑えた結果として達成された。

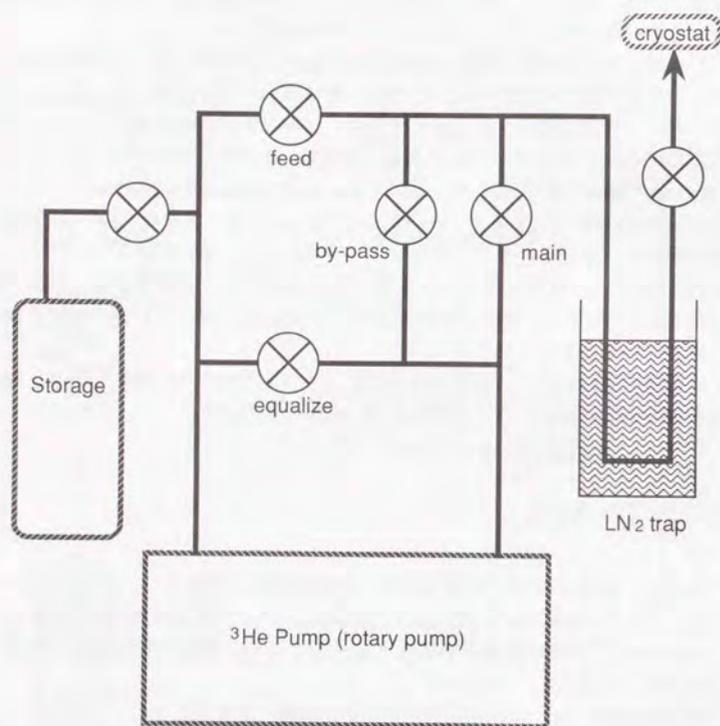


図2-7:  $^3\text{He}$ 冷凍器の概略図。

## 第3章 中性子照射の効果

本章では、試料に中性子照射した効果が、磁場誘起電子相転移に及ぼす影響について調べた結果を述べる。導入された格子欠陥の一部は、アクセプターとして働くことが知られている。従って、中性子の照射は、キャリア数（電子数と正孔数のバランス）に変化を与え、フェルミレベルを下げる。一方、欠陥の導入は散乱を多くすることが予想される。

### 3-1 中性子照射

グラファイトの試料に中性子の照射を行った。但し、熱中性子をカットしてあるので、ここで問題にするのは速中性子である。グラファイトに速中性子を照射すると、格子を組んでいた原子がはじき出されて、格子間原子となる。その結果生じた、格子欠陥の一部がアクセプターとして働くことが知られている[45]。グラファイトのフェルミレベルは、電子・正孔の補償条件で決まっているので、フェルミレベルを下げる効果がある。このことは、転移温度に影響を与えることが予想される。例えば、吉岡・福山[2]が提示したような  $c$  軸方向の  $2k_F$  型の不安定性の場合、どのランダウサブバンドが転移を起こしているかに関して、情報を与えることが期待される。但し、その一方で欠陥の導入は散乱を多くし、転移温度に影響を与えることも予想される。

速中性子束は、 $\phi = 1.1 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ) である。選択した照射時間は、1, 2, 4, 6 時間である。従って、速中性子照射量は、 $\Phi = 4, 8, 16, 24 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$  となる。生成された欠陥量  $C$  は、欠陥生成断面積  $\sigma_0 = 1 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  を用いて、 $C = \sigma_0 \Phi$  で計算される。但し、今回の照射時の温度 (60 °C程度) の場合、欠陥は1/2-1/10に回復してしまう。従って、今回の条件では、1時間の照射で4-20 ppm と推定され、結果的には6 ppm程度であった。

(グラファイトの原子密度は、 $1.13 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  であるから、1 ppm は、 $1.13 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  に相当する。) また、アニールすることによって、試料中の欠陥は回復される[46, 47]。本研究では、2時間の中性子照射を行った後、約600 °Cで約1時間のアニールを行った試料についても、実験を行った。

実験に用いた試料の一覧表を示す。  $p$ - $n$  の値 ( $p, n$  はそれぞれ、電子、正孔密度) は、同一条件の試料のホール測定から推定したものであり、全て正孔過剰である。

試料	$\Phi$ ( $10^{16}/\text{cm}^2$ )	アニール	$p-n$ ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )
NK#22A	8	600 °C, 1 hr.	0.03
NK#11	4	—	0.7
NK#12	4	—	0.7
NK#21	8	—	1
NK#31	16	—	2
NK#41	24	—	3

図3-1に約10 Tまでの磁気抵抗を示す。正孔がドーピングされたことを反映して、6.5 Tと7.3 Tの電子のフェルミ面に対応するSdH振動が低磁場側にずれている。

### 3-2 磁場誘起電子相転移に対する効果

まず、図3-2 (a)-(e)に、試料NK#22A, NK#11, NK#21, NK#31, NK#41について磁気抵抗の温度依存性を示す。但し、示してある温度は、パルス磁場印加直前の温度である。アニールした試料NK#22A以外は、二つあった転移 $\alpha, \beta$ の一方が消失している。アニールして欠陥をほぼ回復した試料NK#22Aの結果を見ると、欠陥の回復に伴い、 $\beta$ が低温域で弱く復活したと考えられる。このことから判断して、中性子照射した試料で残っている一つの転移は $\alpha$ と考えるのが妥当である。そう判断することによって、未照射の試料と比較して、中性子の照射によって $\alpha$ の転移磁場が系統的に上昇しているといえる。

実験結果から温度と転移磁場の関係を  $\log T-1/B$  でプロットしたものを図3-3に示す。但し、パルス磁場印加前の温度が測定中の温度と等しいと考えられるのは、経験的には0.8 K程度以上の場合であるが、未照射の試料でない限り、転移磁場から温度を見積もることは不可能なので、安全のため1.0 K以上のデータのみを選んである。併せて示してある直線は、未照射の試料の場合の関係を

$$T_c = T^* \exp(-B^*/B) \quad (3-1)$$

で整理した時のものであり、 $T^*=191 \text{ K}$ ,  $B^*=128 \text{ T}$  [6]としてある。このプロットは、転移温度の経験式(3-1)を意識したものである。もし、(3-1)式が成立しているとする、データ点は直線上に載るはずである。第1章で触れたように、元々この式はBCS的な表式と見るべきであり、 $T^*$ は、フェルミエネルギーのオーダーになるべきものである。このまま、(3-1)式をデータに適用すると $T^*$ が大きくなりすぎることは、図3-3から見て取れる。グラファイトの場合、バンド幅は約40 meV程度なので、この適用は不適当であ

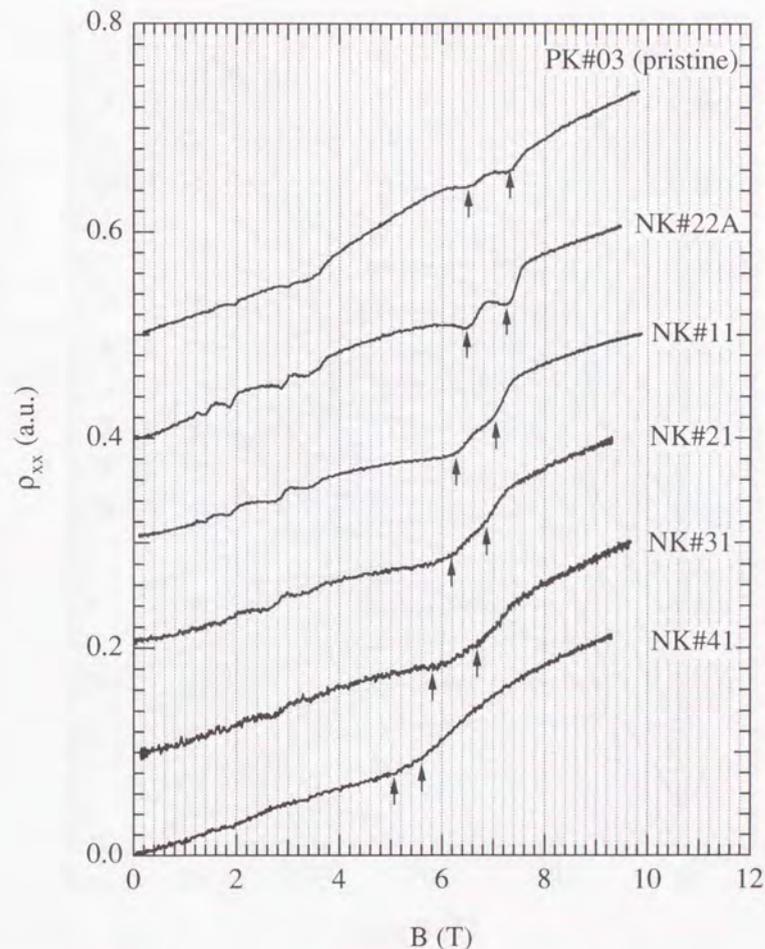


図3-1：約10 Tまでの磁気抵抗。中性子照射量の増加に伴い、電子のフェルミ面に対応するSdH振動が低磁場側に移動している。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

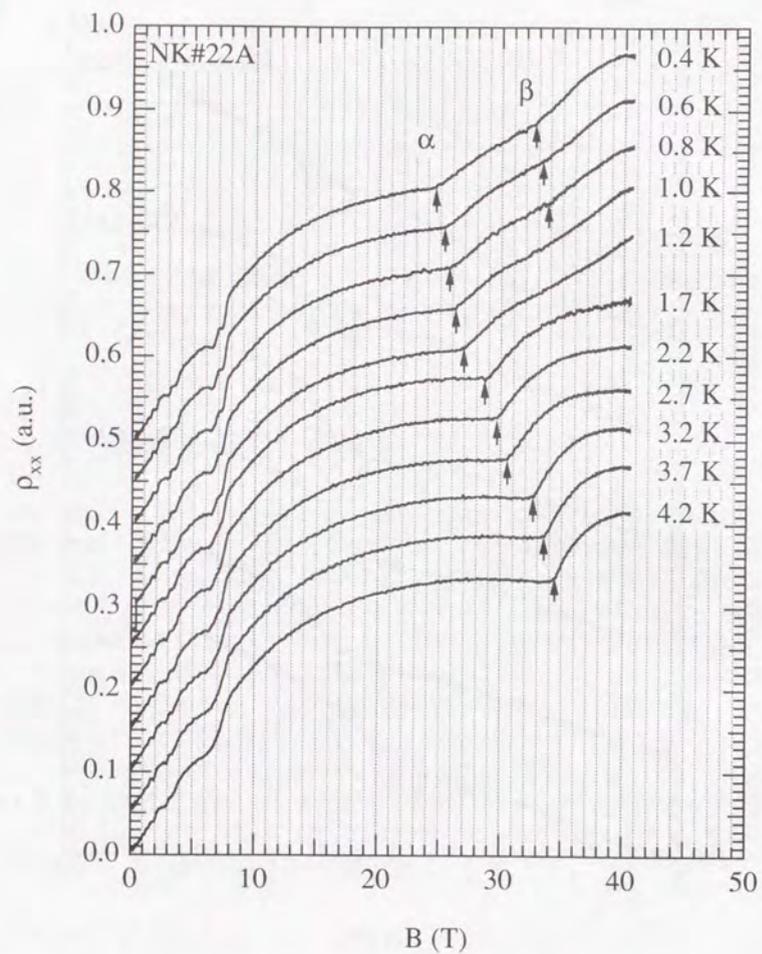


図3-2 (a) : NK#22Aの磁気抵抗の温度変化。アニールによって、βが復活した。  
(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

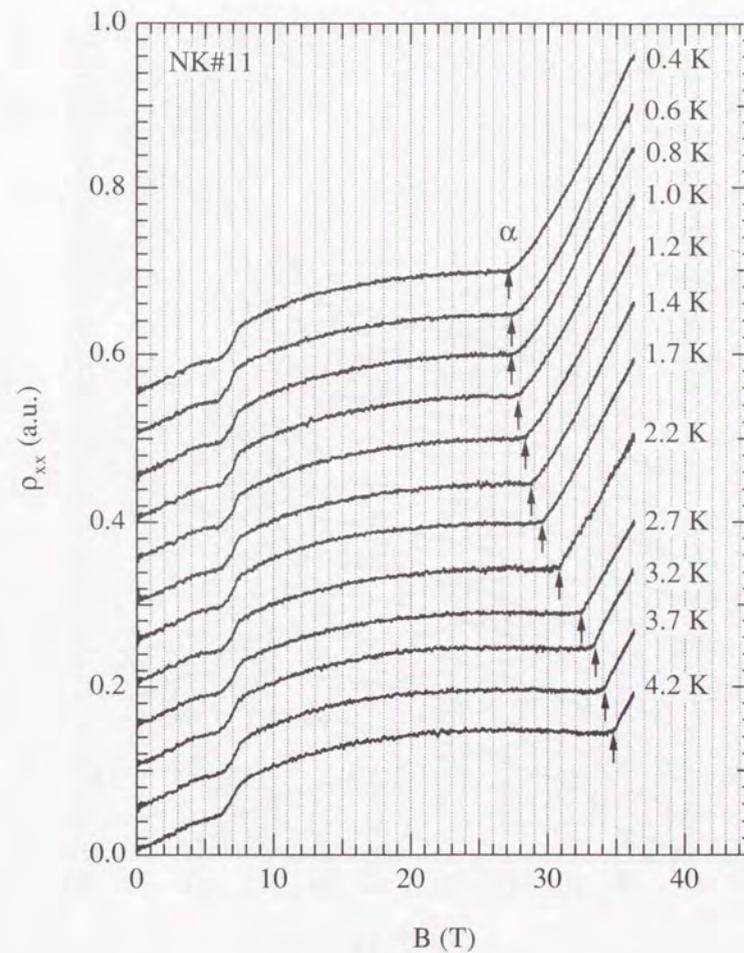


図3-2 (b) : NK#11の磁気抵抗の温度変化。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

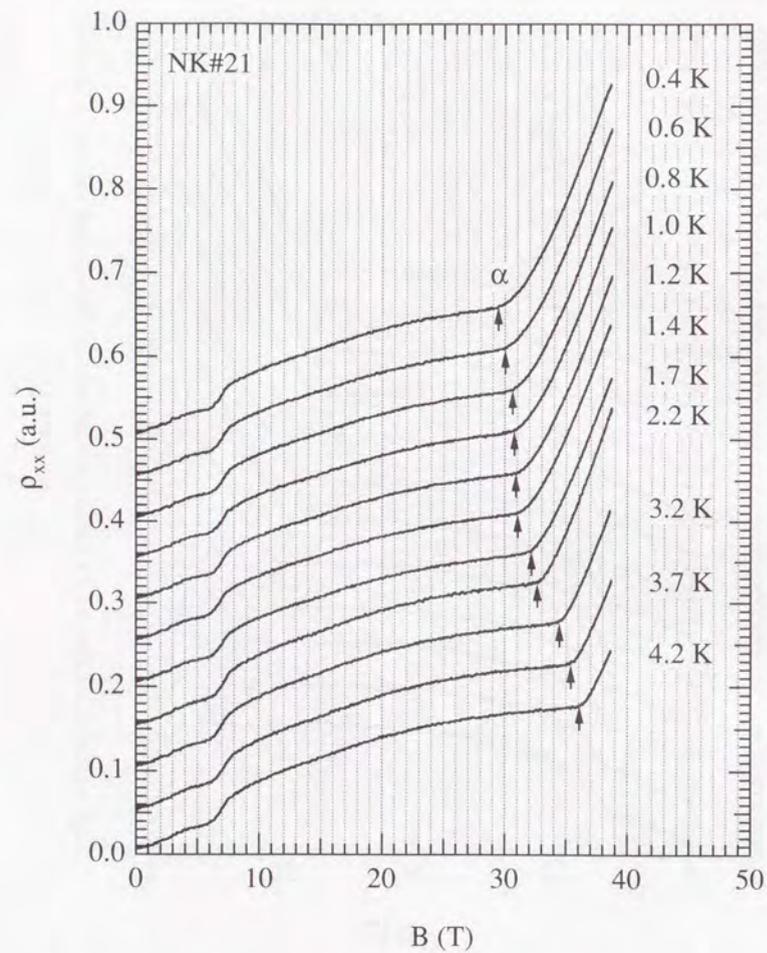


図3-2(c) : NK#21の磁気抵抗の温度変化。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

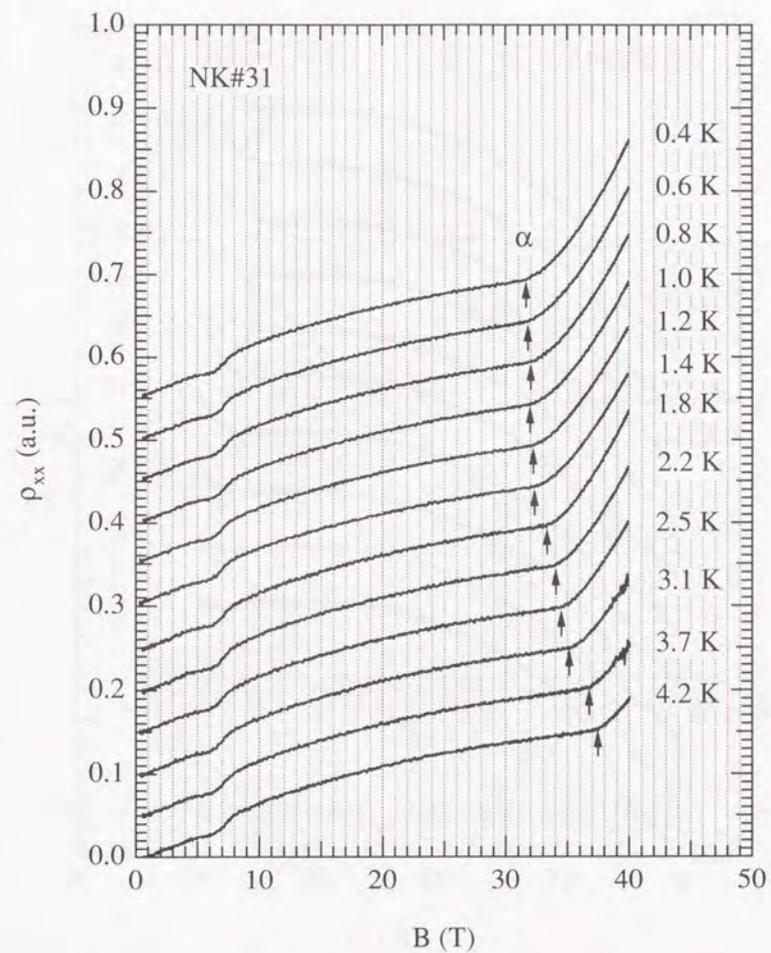


図3-2(d) : NK#31の磁気抵抗の温度変化。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

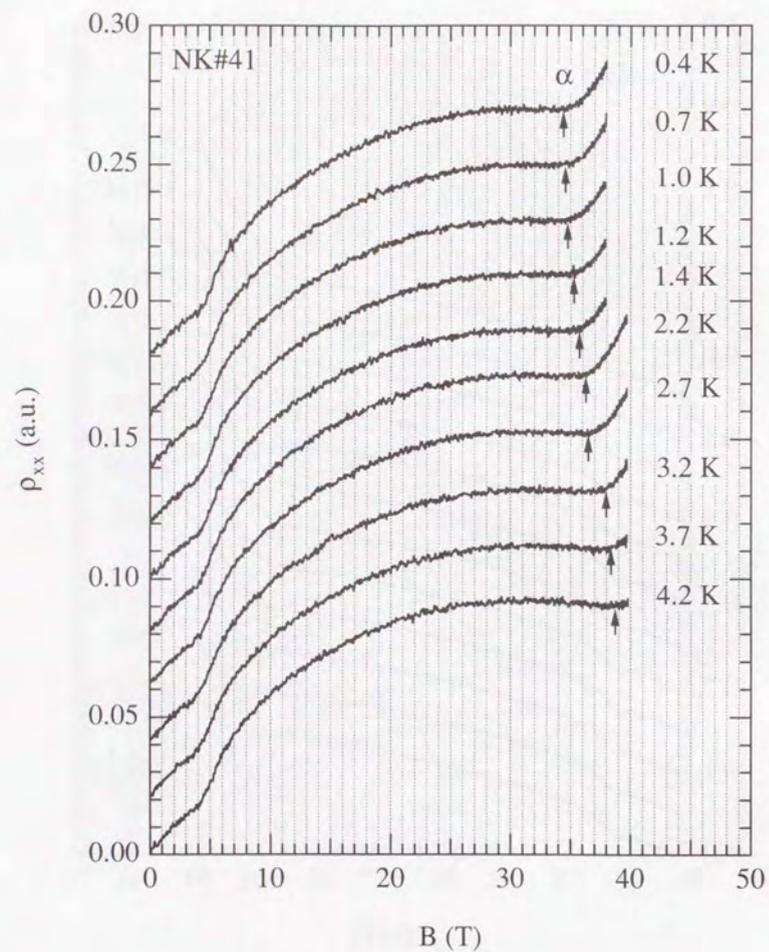


図3-2 (e) : NK#41の磁気抵抗の温度変化。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

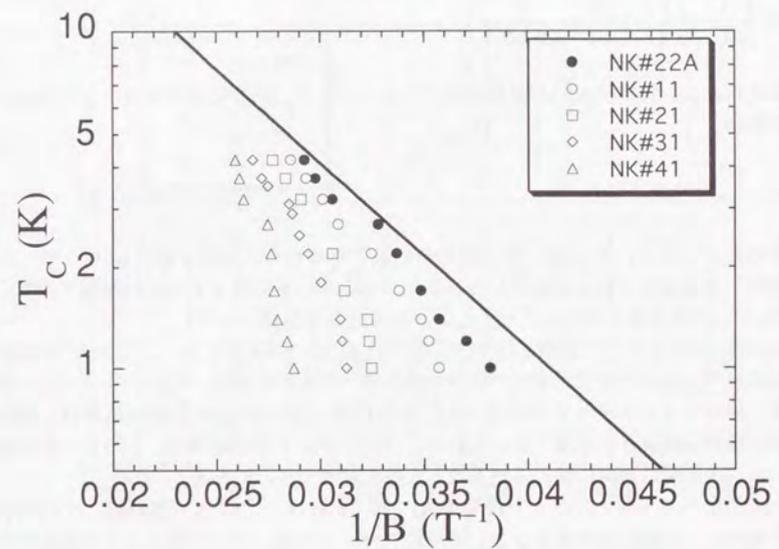


図3-3 :  $\alpha$ の転移磁場の温度依存性。太線は、未照射の試料に対するフィッティング。

ると考えられる。従って、この転移温度の低下は、欠陥の導入によって散乱が増加したことの寄与が大きいと考えられる。

この転移 $\alpha$ が、CDW、またはSDW転移であるとする、これらは電子・正孔対の凝縮状態として記述されるから、荷電不純物によって、対破壊を受ける[37, 38]。(この場合、荷電不純物の役割を果たすのは、アクセプターとして働く格子欠陥である。)そのときの転移温度 $T_c$ は、不純物散乱による散乱時間を $\tau$ 、不純物のないときの転移温度を $T_{c0}$ とすると、ダイ・ガンマ関数 $\psi$ を用いて、

$$\ln\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right) = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{2\pi k_B T_c \tau}\right) \quad (3-2)$$

で与えられる。散乱が強いと転移は起こりにくくなり、転移温度がゼロになるのは、散乱時間が、

$$\tau_{cr} = 1.13\hbar / k_B T_{c0} \quad (3-3)$$

となるときである。今、 $k_B T_{c0}$ は、磁場の関数であるから、与えられた $\tau$ に対して、ある程度以上磁場が強くないと転移しないことになる。(言い換えると絶対零度でのギャップが $\tau$ で決まる閾値よりも、大きくないと転移温度が出現しない。)

今の場合の $T_{c0}$ として、経験式(3-1)で、 $T^* = 191$  K,  $B^* = 128$  Tとした。この値は、同じバッチの試料で、0.6-4.2 Kでの測定の結果から決定したものである。式(3-2)を用いて、実験結果に対してフィッティングを行った。その結果を図3-4に示す。実験結果は、低温で転移磁場の温度依存性が弱くなっている。フィッティングの結果は、このことを再現している。未照射の試料に関する結果は、太線で併せて示してある。

式(3-3)でフィッティングした結果を次の表にまとめる。4.2 K (零磁場)での抵抗率から見積もった散乱時間を目安として付記した。この値とフィッティングで得られた値が、あまりかけ離れていないことが、この解釈の正当性を支持している。

試料	$\Phi(10^{16} / \text{cm}^2)$	アニール	$p-n(10^{18} \text{ cm}^{-3})$	$\tau(10^{-12} \text{ sec})$	$\tau_r(10^{-12} \text{ sec})$
NK#22A	8	600 °C, 1 hr.	0.03	12	5.5
NK#11	4	—	0.7	7.2	1.3
NK#21	8	—	1	3.9	1.8
NK#31	16	—	2	3.0	1.1
NK#41	24	—	3	2.0	0.76

$\beta$ に関して言えば、アニールした試料NK#22Aで復活している。この時の $\beta$ の転移磁場は、未照射の試料と比べると上がっている。このことが、 $\alpha$ と同様に対破壊で説明でき

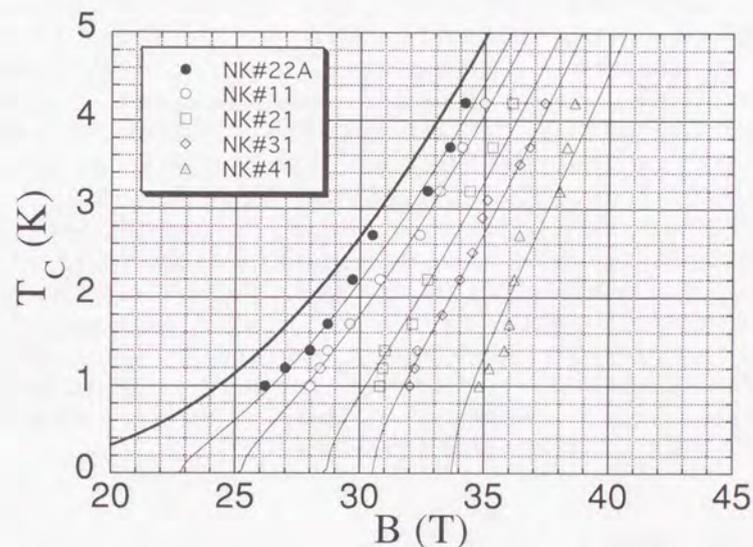


図3-4:  $\alpha$ の転移磁場の温度依存性と対破壊の効果を考えたフィッティング曲線。太線は、未照射の試料に対する曲線。次いで左から、NK#22A, NK#11, NK#21, NK#31, NK#41に対するもの。

るだろうか。データ点は上で除外した温度域 (0.8 K以下) の3点があるのみである。従って、定量的な判断は難しいと考えられる。図3-5に、 $T_{c0}$ として、 $\beta$ に対して経験式(3-1)で、 $T^*=221$  K、 $B^*=166$  Tとしたもの (太線)、及び、式(3-2)で、 $\alpha$ に対するものと同じ対破壊の散乱時間 $\tau=1.2 \times 10^{-11}$  sを用い、転移温度の低下を考えた曲線を示した。対破壊の散乱時間としては、もう少し小さい値 $\tau=7.9 \times 10^{-12}$  sの方が、実験結果には合うことが分かる。転移温度の低下に関して、 $\beta$ での転移の方が、 $\tau$ の値が小さい傾向を示した。転移 $\alpha$ によって、キャリア数が減少しクリーニングが弱まることを仮定すれば、この $\tau$ の値に関する傾向は理解される。

また、定性的な特徴として、転移 $\beta$ が消失した場合、 $\alpha$ での抵抗のとびの大きさは、低温になるに従って増加し、磁場の関数として直線的、或いは下に凸になって上昇を続ける。一方、転移 $\beta$ が復活しているNK#22Aの場合を見ると $\alpha$ での抵抗のとびの大きさは、低温になるに従って小さくなり、磁場の関数として抵抗は上に凸になる。この傾向は、未照射のものと同様である。このことは、転移温度が $\alpha$ よりも低い $\beta$ が、散乱の増加によって起きなくなると $\alpha$ は抑制されなくなり、このような温度依存性を示すようになるものと考えられる。従って、 $\alpha$ と $\beta$ が競合関係にあることが示唆される。

さて、図3-6に、NK#12の磁気抵抗の温度依存性を示す。この試料は、NK#11と同一条件の試料であるが、NK#11とは異なる振る舞いを示している。図3-7に示したように、約2 K以上では、NK#12とはほぼ同じ転移磁場の温度依存性を示しているにも拘わらず、それ以下の温度では、転移磁場が大きくなっていて、式(3-2)で、転移温度の低下をあまりうまく説明できないと思われる。この原因は、明かではないが、NK#12では転移 $\alpha$ での振る舞いは、上に凸になっている。このことに注目すると、この試料は転移 $\beta$ が抑制されているにしても、何らかの理由によって、NK#11よりも更にオーダーが育ちかけて揺らぎの効果が、より現れているのではないと思われる。

### 3-3 考察

まず、対凝縮に対する対破壊で転移温度の低下がよく説明できるという事実は、この転移がCDWまたはSDW転移であるという解釈を支持するものである。

また、定性的に $\alpha$ と $\beta$ の競合関係が示唆される結果を得た。従って、転移 $\beta$ が起きるような未照射の試料 (または欠陥の少ない試料) の場合、 $\beta$ が (揺らぎの効果によって)  $\alpha$ を抑制するため、低温になって $\beta$ が大きく現れるようになると、 $\alpha$ での抵抗上昇が小さくなると思われる。このように考えることによって、低温ほど抵抗上昇が小さくなるという $\alpha$ の奇妙な温度依存性に説明を与えることができる。

$\beta$ は $\alpha$ とは両立せず、競合関係にある場合、境界はBCS的な2次相転移である必要はなくなる。なぜなら、もともと平均場近似から得られるBCS的な転移温度の表式は、正常相からの転移温度を評価したものである。言い換えれば、正常相と異常相 (たとえばCDW相やSDW相) との自由エネルギーの大小が入れ替わる温度である。しかし、競合

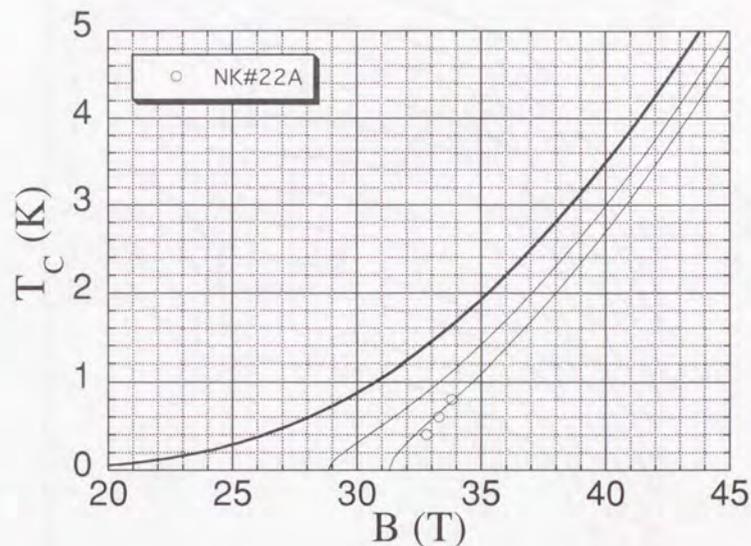


図3-5:  $\beta$ の転移磁場の温度依存性と対破壊の効果を考えたフィッティング曲線。右から、 $\tau=7.9 \times 10^{-12}$ 、 $1.2 \times 10^{-11}$  sに対応するもの。太線は、未照射の試料に対する曲線。

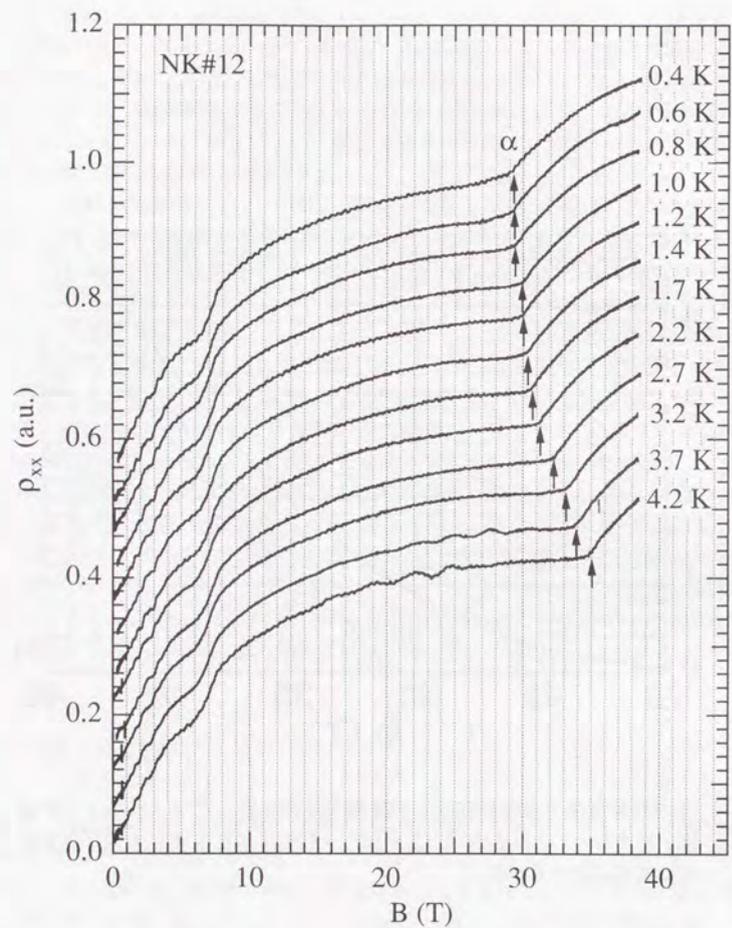


図3-6: NK#12の磁気抵抗の温度変化。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

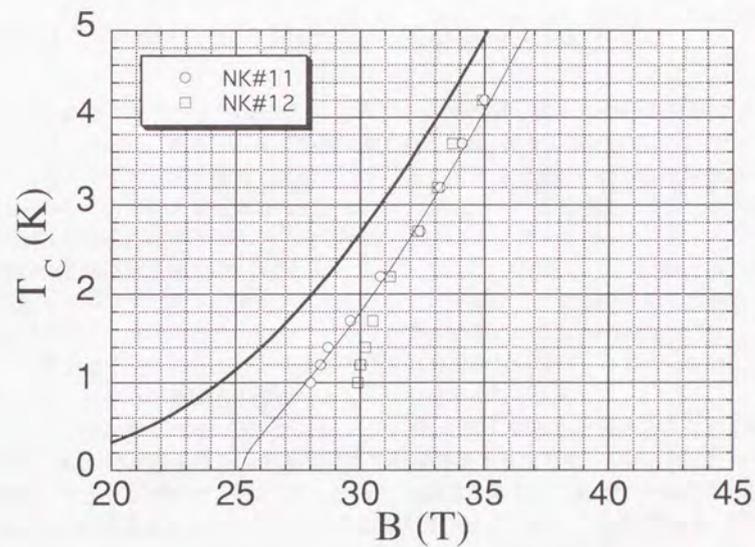


図3-7: NK#11とNK#12の $\alpha$ の転移磁場の温度依存性(低温域で違いが現れる。)とNK#11について、対破壊の効果を考えたフィッティング曲線。太線は、未照射の試料に対する曲線。

する異常相どうしの場合、二つの異常相の自由エネルギーの大小の境界が、BCS的な2次相転移の転移温度で表される理由はない。むしろ1次相転移になると考えられる。その様に考えると、これまで $\beta$ の転移温度の磁場依存性が関数形(3-1)式に従うとされていることは、何の必然性もないことになる。

## 第4章 c軸伝導

グラファイトの磁場誘起電子相転移の研究は、理論的にはc軸方向の密度波転移[2]であると考えられていたにもかかわらず、面内の伝導( $\rho_{xx}$ )を測ったものばかりであった。本章では、低温強磁場下でc軸伝導( $\rho_{zz}$ )を測定した結果について述べる。

### 4-1 c軸伝導における異常な磁気抵抗上昇

二つの試料(PK#01cとPK#02c)について、c軸伝導を測定した結果を示す(図4-1(a), (b), 2(a), (b))。両者について共通に言えることは、まず、面内伝導で見られる $\alpha$ は、 $\rho_{zz}$ においても、対応する構造が現れている。このことは、構造の現れる磁場位置がほぼ一致することから考えて妥当である。それとは別に、より強磁場側で異常な磁気抵抗の上昇が見られる。

電極の配置は第2章の図2-4で示したとおりである。理想的には、c軸方向の抵抗だけを反映するはずである。但し、端部の対称性の不完全さ、試料の内部での不均一さなどを考えると、面内の抵抗を拾っている可能性がある。しかし面内の抵抗には、c軸方向の伝導で抵抗が急激な上昇を示す付近でこれほど劇的に変化を示さないで、この抵抗上昇は、確かにc軸伝導の特徴をとらえたものであるといえる。

これらc軸伝導に固有の抵抗上昇は、 $\alpha$ の様に明確な転移点を定めることが困難であるが、抵抗上昇が始まる目安の磁場として転移磁場を決定した(図4-1(b), 2(b)の高磁場側の「↑」)。それをプロットしたのが、図4-3である。(比較のために面内伝導で見られる $\beta$ と経験式によるフィッティング曲線を併せて示した。)転移磁場は、強い温度依存性を示すが、面内の抵抗で見られる転移 $\beta$ との一致はあまり良くない。c軸伝導での抵抗上昇の始まる転移磁場の不明確さを考えても、 $\beta$ と比べると確実に低磁場側になっている。但し定性的には、次の様に考えることによって、c軸伝導での異常な抵抗上昇が $\beta$ と対応するものであると解釈することが可能であると思われる。まず、面内伝導で見られる $\beta$ は、c軸伝導の抵抗上昇をかなり拾っているものと考え、c軸方向の抵抗が上昇するに従って伝導度の異方性が変化すると、実効的にc軸方向の厚みが増加し、試料内の等電位線の様子もそれに追隨して変化していく。この変化を伴って $\beta$ が現れるとすると、 $\beta$ の方が高磁場側で現れることは説明がつく。

このc軸伝導で見られる抵抗の上昇と、面内の伝導で見られる $\beta$ との関係を調べるため、中性子照射して $\beta$ を抑制した試料についても、同様にc軸方向の伝導を測定した。ここで用いた試料NK#13cは、第3章で用いたもののうち、照射量の最も少ないNK#11と照射条件が同じものである。その結果を図4-4(a), (b)に示す。中性子照射した試料のc軸伝導の場合、 $\alpha$ と考えられる転移が、そのまま大きな抵抗上昇になっている。これ

は、中性子照射した試料の場合の面内伝導に現れる $\alpha$ も、抵抗が単調に増加するという傾向と符合する。結果として、 $\alpha$ よりも強磁場側には特に構造が現れなかった。このことは、 $\beta$ と  $c$  軸伝導で現れる抵抗上昇が対応しているという解釈と矛盾しない。

#### 4-2 まとめ

低温強磁場下の  $c$  軸伝導を測定した。その結果として、 $\alpha$ は、 $\rho_{zz}$ においても、対応する構造が現れた。

$\rho_{zz}$ においてのみ見られる抵抗の異常な上昇を新たに見出した。これは、強い温度依存性を示し、低温になるほど抵抗の上昇は大きくなり、 $^3\text{He}$ 温度で特に顕著になる。これが、 $c$  軸方向のCDWまたはSDW転移であるとする、磁気抵抗の上昇率から考えて、擬量子極限状態でフェルミレベルをよぎるランダウサブバンドのうち特定のサブバンドで転移が起きているというよりは、すべてのバンドでいずれかの転移が起こり、絶縁体化していると考えの方が自然であろう。また、この抵抗上昇と面内伝導で現れる $\beta$ との関係は必ずしも明確でないが、対応するものであるという解釈が可能である。

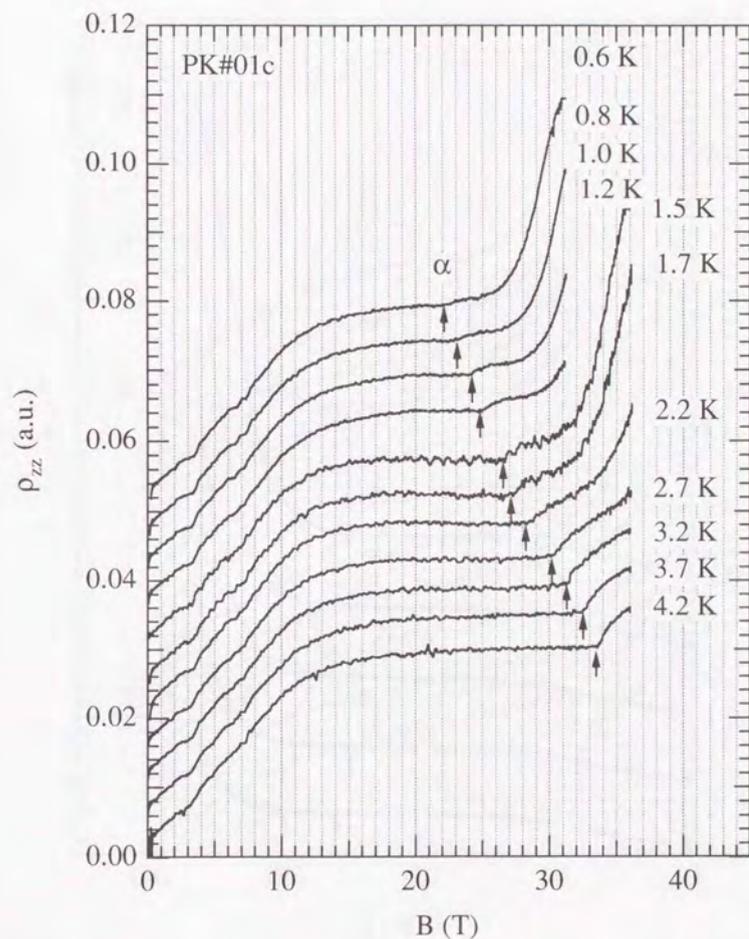


図4-1 (a) : PK#01cの縦磁気抵抗の温度変化。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

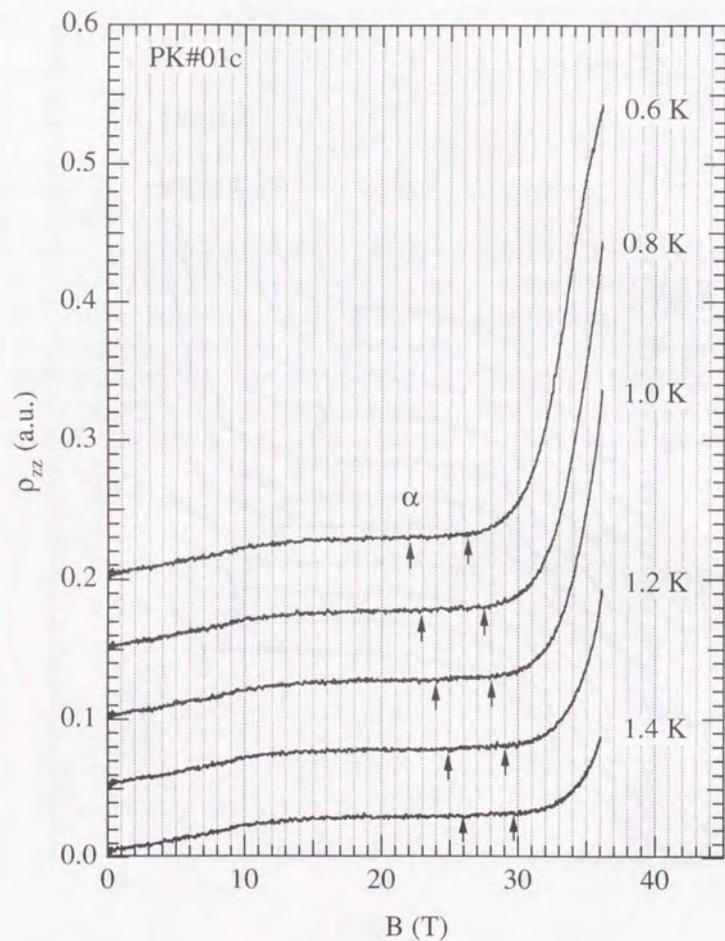


図4-1 (b) : PK#01cの縦磁気抵抗の温度変化 (スケールを変えてある)。αよりも高磁場側で抵抗が急激に上昇する。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

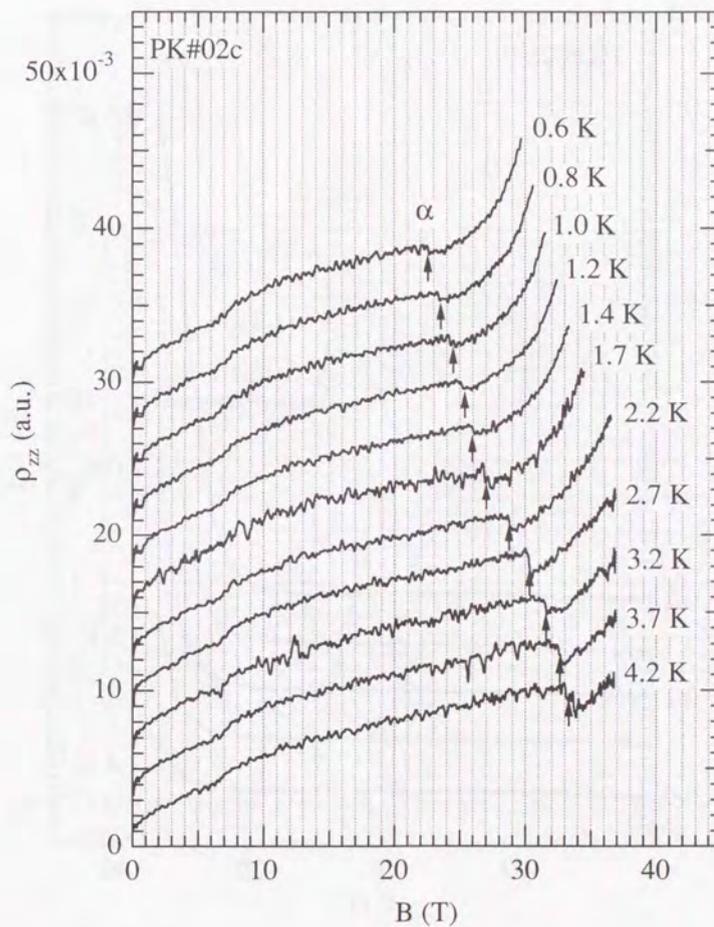


図4-2 (a) : PK#02cの縦磁気抵抗の温度変化。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

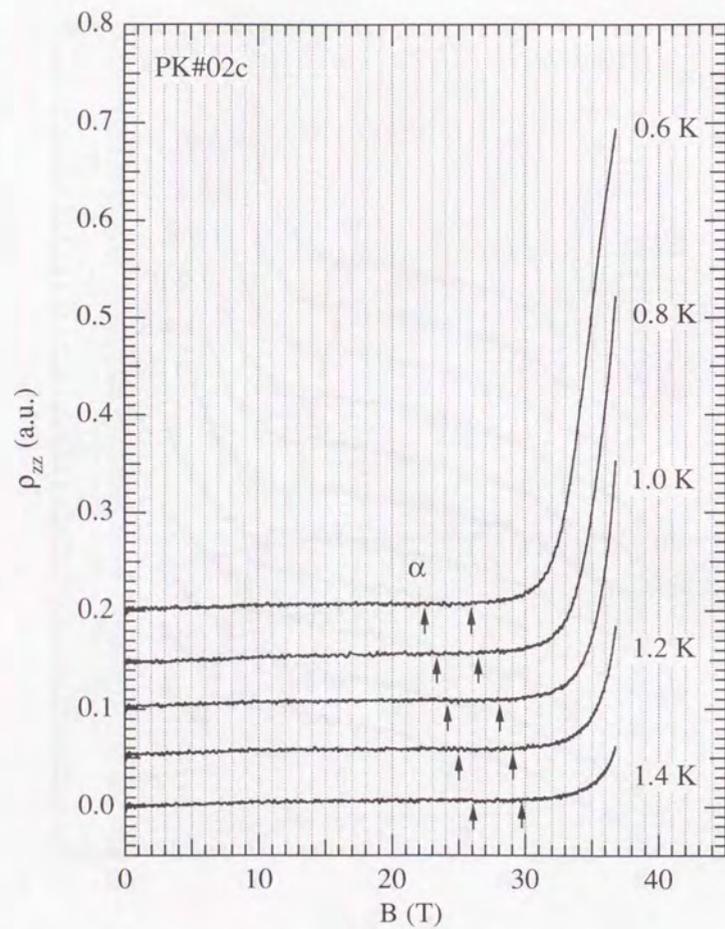


図4-2 (b) : PK#02cの縦磁気抵抗の温度変化 (スケールを変えてある。)。 $\alpha$ よりも高磁場側で抵抗が急激に上昇する。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

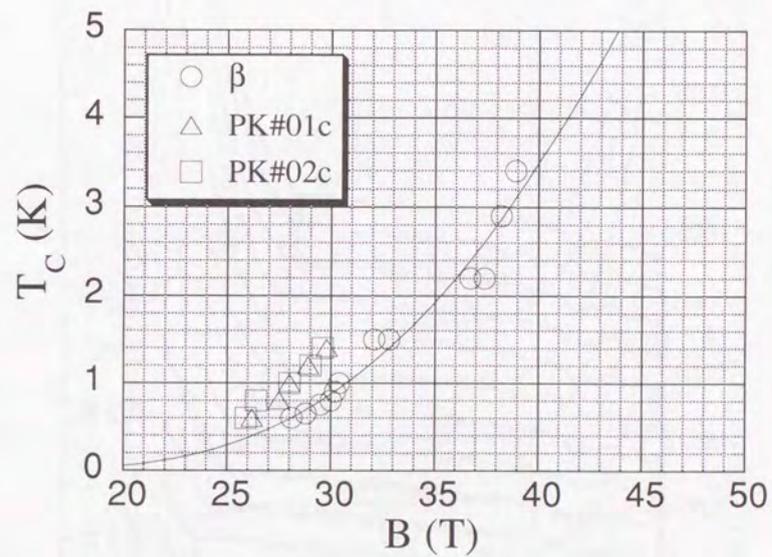


図4-3 :  $c$ 軸伝導で抵抗が上昇する磁場と $\beta$ との比較。曲線は、 $\beta$ に対するフィッティング。

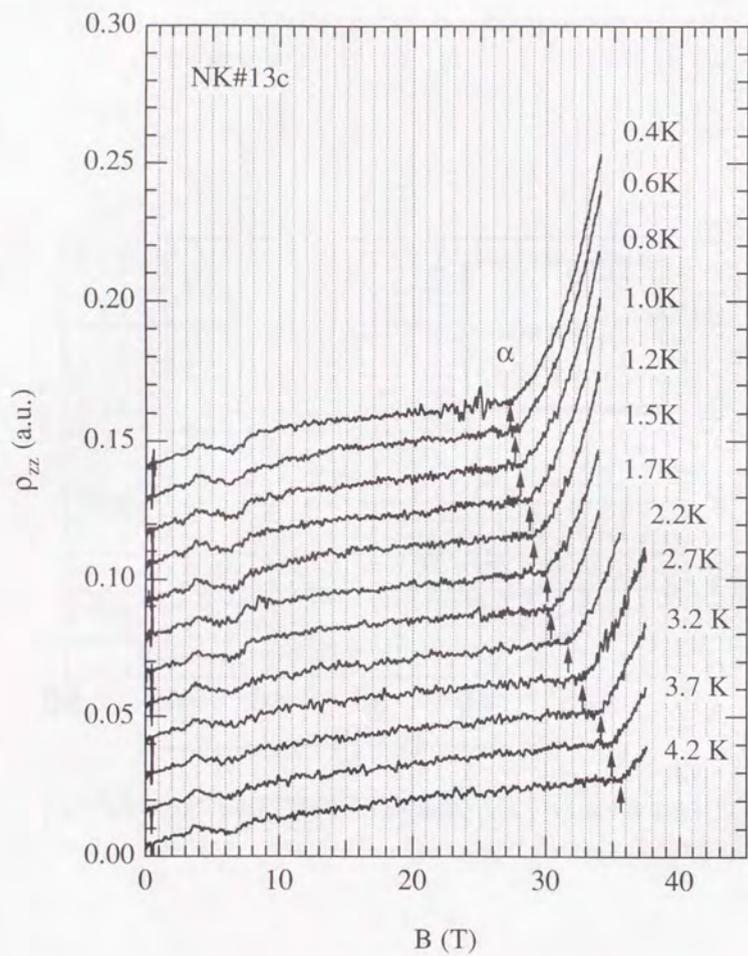


図4-4 (a) : NK#13cの縦磁気抵抗の温度変化。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

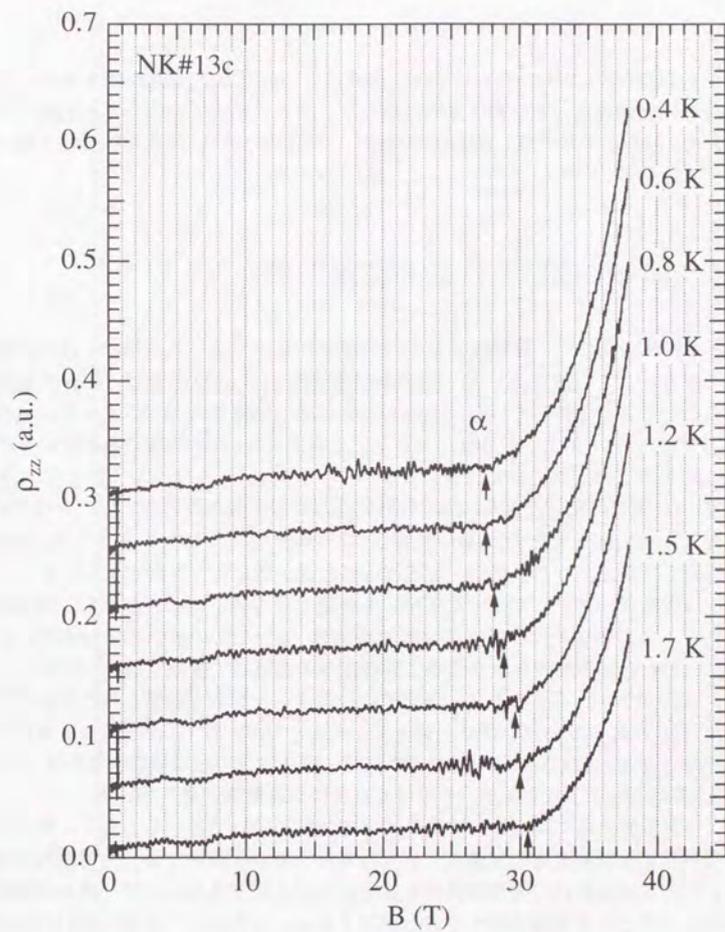


図4-4 (b) : NK#13cの縦磁気抵抗の温度変化(スケールを変えてある。)(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

## 第5章 非線型伝導

CDW、またはSDWのスライディングは、密度波の方向に関して直接的な情報を与える。密度波の並進運動は、その秩序方向に限られ、それに垂直な方向の電気伝導に非線型性は現れない[48]。本章では、面内伝導およびc軸伝導についての非線型性を調べた結果について述べる。

### 5-1 面内伝導における非線型伝導

磁場誘起相転移に関して、非線型伝導の報告は1-5節で紹介した様に、面内の伝導においてのみある。この結果は、この相転移 $\alpha$ がCDW、またはSDW転移といった密度波転移であることを強く支持している。その一方で、この密度波の方向ベクトルが面に大きな成分を持っていることを示唆しており、c軸方向のCDW転移であるという、吉岡・福山[2]の解釈とは、明らかに符合しない。

まず、図5-1に測定に用いた試料PK#03の磁気抵抗の温度依存性を示す。この時に流している電流は、300  $\mu$ A (交流200 kHz)である。この後の結果から分かるように、ohmicな領域で測定している。この試料で、面内伝導の電流・電圧特性を測定した。

図5-2は、4.2 K、37.5 Tで、電流・電圧特性を測定したものである。併せて、微分抵抗も示してある。この領域では、電子系は既に相転移( $\alpha$ )している。電気伝導度に非線型性が現れ、約8 V/cm程度のかかなり明確に定義できる閾電場で抵抗が減少していることが見て取れる。グラファイトの場合、理想的には電子・正孔数が補償された半金属であるから、 $\rho_{yy}$ は $\rho_{xx}$ と比べて十分小さい。従って、 $\sigma_{xx} \approx \rho_{xx}^{-1}$ なので、この結果は伝導度が上昇したと理解される。図5-3には、4.2 Kでの電流・電圧特性の磁場依存性を示す。4.2 Kでの $\alpha$ の転移磁場は、33.4 Tであり、その付近を境に非線型性が現れている。

まず、この非線型伝導に関して、次の二つの可能性について否定しておく。第一に、ジュール発熱による試料全体の温度の上昇である。この点については、定常磁場の場合と異なり、同時に磁気抵抗の磁場依存性を測定することができないので、確かに相転移をしているということを確認することができない。しかし、三角波の掃引の周波数を変えたときに、閾電場が変化しない、または、応答の波形がほぼ変化しないという結果によって昇温がないものと判断した。結果的には、4 kHz以上の周波数の三角波による掃引で発熱による昇温を抑えることができた。

第二に、高電場を印加したことによって、エネルギーギャップを準粒子がトンネル効果で通り抜けるZener Tunnelingであるが、そのために必要な電場Eは、

$$eE < r > - E_g \quad (5-1)$$

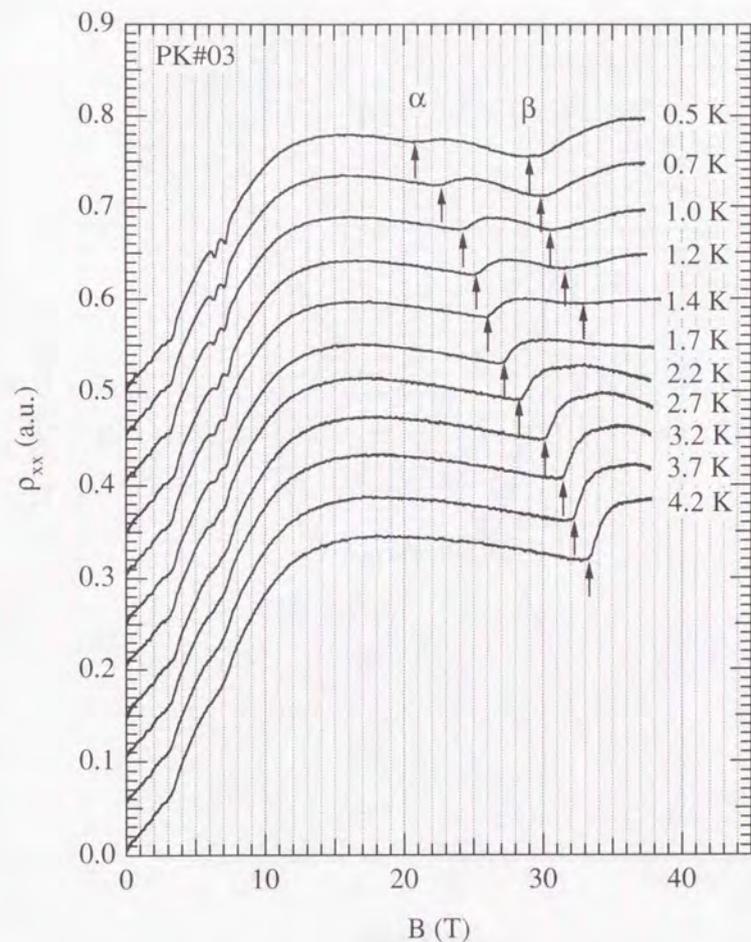


図5-1: PK#03の磁気抵抗の温度依存性。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

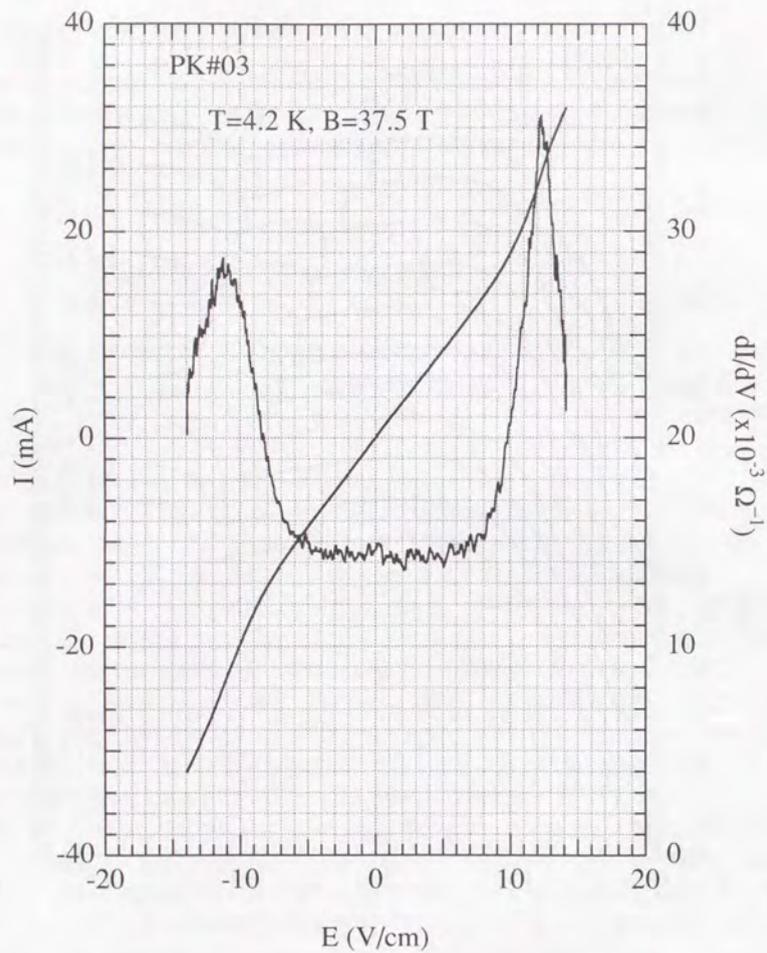


図5-2：PK#03の電流・電圧特性（4.2 K, 37.5 T）。

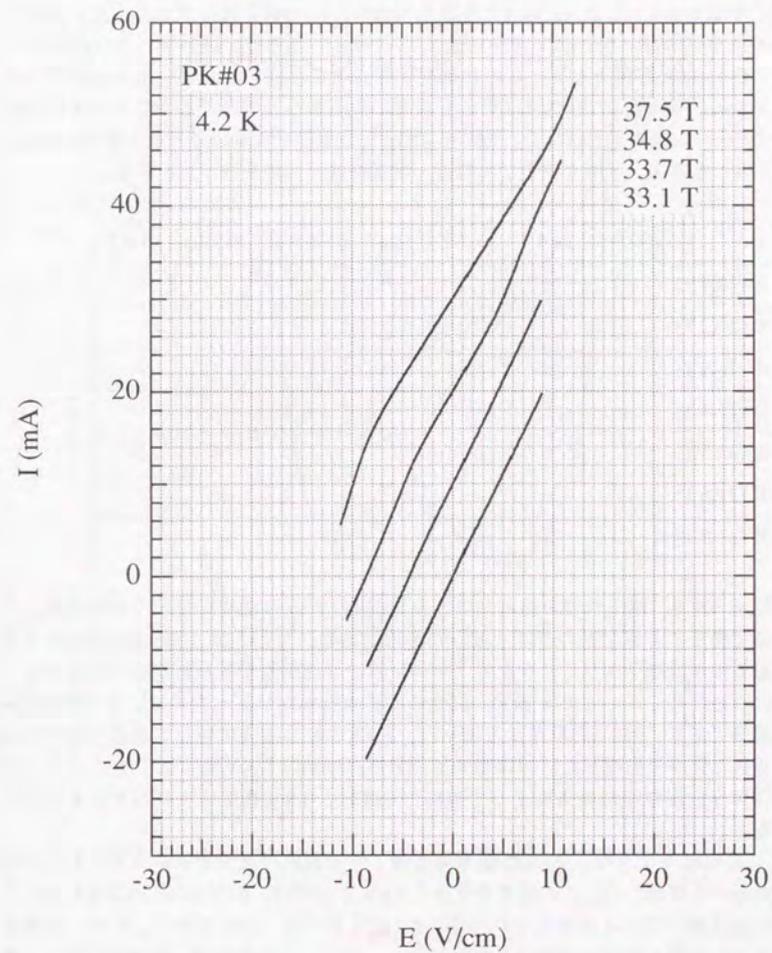


図5-3：PK#03の電流・電圧特性の磁場依存性。（見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。）

で評価される。ここで、 $\langle r \rangle$ は、波動関数の空間的広がり、 $E_g$ は、エネルギーギャップである。今、この相転移に関するエネルギーギャップは、転移温度との関係  $E_g \sim 3.5k_B T_c$  を仮定することにより、 $E_g \sim 1 \text{ meV}$ と見積もられる。 $\langle r \rangle$ は、オーダーとして、最低ランダウ半径  $l = \sqrt{\hbar/eB}$  (40 Tで、約40 Å)をとればよいだろう。従って、(5-1)を満たす電場は、 $E \sim 2 \text{ kV/cm}$ 程度となる。この非線型伝導の閾電場は、せいぜい10 V/cm程度であるから、Zener Tunnelingの可能性は排除される。以上から、ここで観測された非線型性は準粒子の一体的な効果ではなく、凝縮相に関連した集団的なものであると考えられる。

次に、様々な磁場、温度で測定した電流・電圧特性の結果を表にまとめる。

	37.5 T	34.8 T	33.7 T	33.1 T	32.0 T	31.0 T	30.0 T
0.4 K (20.8 T)	○	—	○	—	○	×	×
1.0 K (24.2 T)	○	—	—	—	○	—	—
1.4 K (26.0 T)	○	—	○	—	○	—	×
1.7 K (27.1 T)	—	—	○	—	○	—	—
2.2 K (28.5 T)	○	—	—	○	○	×	×
3.2 K (31.6 T)	○	—	—	○	×	—	—
4.2 K (33.5 T)	○	○	○	×	×	—	—

上の表は、電流・電圧特性を測定したときの温度（パルス磁場印加前の初期温度）と磁場、測定結果の非線型性の有無を記したものである。「○」は、図5-2で見られるような非線型性が確認されたことを表す。「×」は、非線型性が見られなかったことを、「—」は測定していないことを表す。温度の横の丸括弧内に記したのは、その温度の $\alpha$ の転移磁場であり、図5-1の結果から調べた。0.4 Kの転移磁場の値は、過去に定常磁場で測定された値から引用した（転移磁場は試料依存性がほとんどない。）が、パルス磁場印加に伴う、渦電流の発生によって試料の温度は、0.5 K程度に上昇しているものと思われる。

図5-2に見られるような、ohmicな低電場領域よりも抵抗の減少する非線型性をほかの温度、磁場でも確認した。この結果を見ると3.2 K以上では、転移 $\alpha$ の転移磁場を境として、非線型伝導が現れると考えられるが、2.2 K以下では、ほぼ温度によらず、非線型伝導が現れた最低の磁場は約32.0 Tであった。しかし、この結果は、転移 $\alpha$ に関して本質的な結果ではないと思われる。以下にその根拠を記す。

図5-4に示したのは、2.2 K, 37.5 Tで測定した電流・電圧特性である。抵抗が減少する非線型性よりも低電場側にこれとは逆に、抵抗が上昇する非線型の構造が見て取れる。このような非線型性は、2.2 K以下で共通して現れる。しかもこれは、 $\alpha$ の転移磁場よりも低磁場側でも現れるので、 $\alpha$ とも関係がない。この非線型性の原因は不明であるが、ホットエレクトロン効果のように電子系の実効的な温度だけが上昇していると推定され

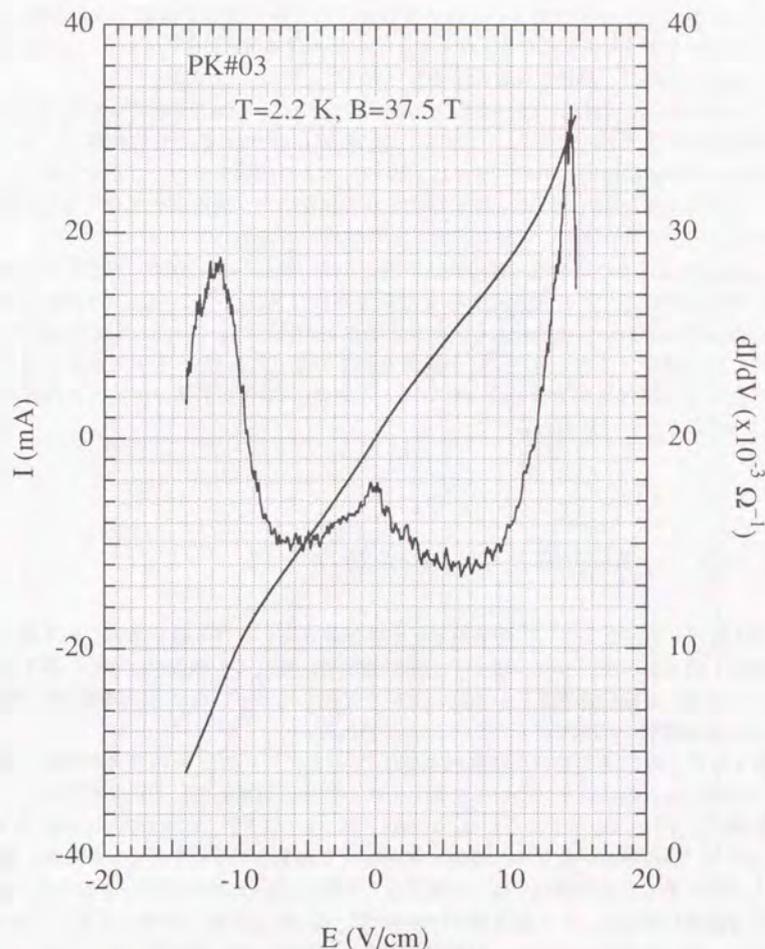


図5-4：PK#03の電流・電圧特性（2.2 K, 37.5 T）。低電場で構造がある。

る。その時の電子系の温度は、約3.0 K程度まで上昇していると考えるのが妥当と思われる。3.0 Kでの $\alpha$ の転移磁場は、30.8 Tであるから、32.0 Tを境に非線型性が観測されたことと符合するからである。このように考えたとき、温度が信頼できるのは、3.2 K以上のデータということになる。従って、この非線型性は転移 $\alpha$ が起きることにもなって、現れたものだと解釈されるのが妥当である。

以上の結果は、定性的には、家とDresselhaus[7]によって報告されている面内伝導での非線型性を再現したといえる。このことは、転移 $\alpha$ は何らかの密度波転移で、その秩序の方向ベクトルは面内にある（または、面内に大きな成分を持つ）ことを示唆する。但し、非線型伝導を確認した温度磁場領域が異なるためか、閾電場の値は、今回の結果の方がおよそ2桁弱大きい。（彼らの典型的な値は、約100 mV/cm）

4.2 K, 37.5 Tにおける電流・電圧特性の測定では、約 $\pm 32$  mAの電流で掃引しているが、最大電流を流したときの抵抗値はohmicな領域の約75%になっている。この値は、図5-1の交流の測定結果から見積もると、転移する直前の抵抗値よりも低い値になっている。また、この測定ではヒステリシスが観測されている（図5-5）。掃引電流を上昇していくときの方が閾電場が大きくなっている。これは、CDWがスライディングの際に変形を伴っているためと思われる。

## 5-2 c軸伝導における非線型伝導

第4章でも述べたように、磁場誘起電子相転移に関してはc軸伝導について調べられた例は、ほとんどなかった。従って、非線型伝導に関しても報告例はない。第4章で示したように、c軸伝導で著しい抵抗の上昇を見出しており、特にその領域でのc軸伝導における非線型性は興味もたれるところである。

第4章でc軸伝導を調べた試料PK#01cとPK#02cについて、c軸方向の電流・電圧特性を測定した。特に前者について、詳しく広い温度、磁場範囲について調べた。

最初に、図5-6, 7を示す。これは、PK#01c (1.0 K, 33.5 T) とPK#02c (1.0 K, 33.0 T) について、ほぼ等しい条件で、電流・電圧特性を測定したものである。併せて、微分抵抗も示してある。この領域では、c軸方向の異常な抵抗上昇は既に起きている。電気伝導に非線型性が現れ、その閾電場はPK#01cが、約1 V/cm程度、PK#02cが約0.2 V/cm程度である。特に後者については、閾電場が明確ではない。但し閾電場については、出力電圧を試料の実効的な厚みで割らなくてはならない。電極の配置は、第2章の図2-4に示したが、実際に検出される電圧、すなわち等電位線の数、は少なくなっており、実効的な試料の厚さは薄いということになる。例えば、等方的な2次元試料を考えたVan der Pauw 測定の場合、実効的な試料の長さは $\pi/\ln 2=4.53$ で割ることになる。今の場合、試料の厚さは二つとも250  $\mu\text{m}$ 程度であり、いずれの試料についても実効的な厚みを、簡単のため100  $\mu\text{m}$ として計算することにした。

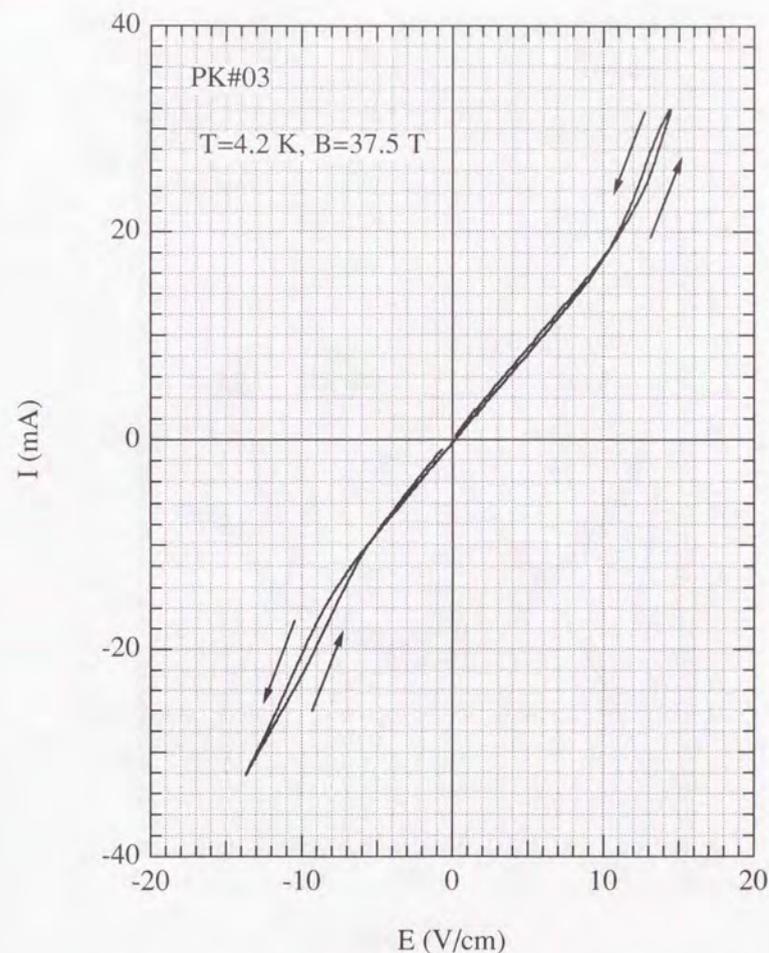


図5-5: PK#03の電流・電圧特性 (4.2 K, 37.5 T)。ヒステリシスが確認される。

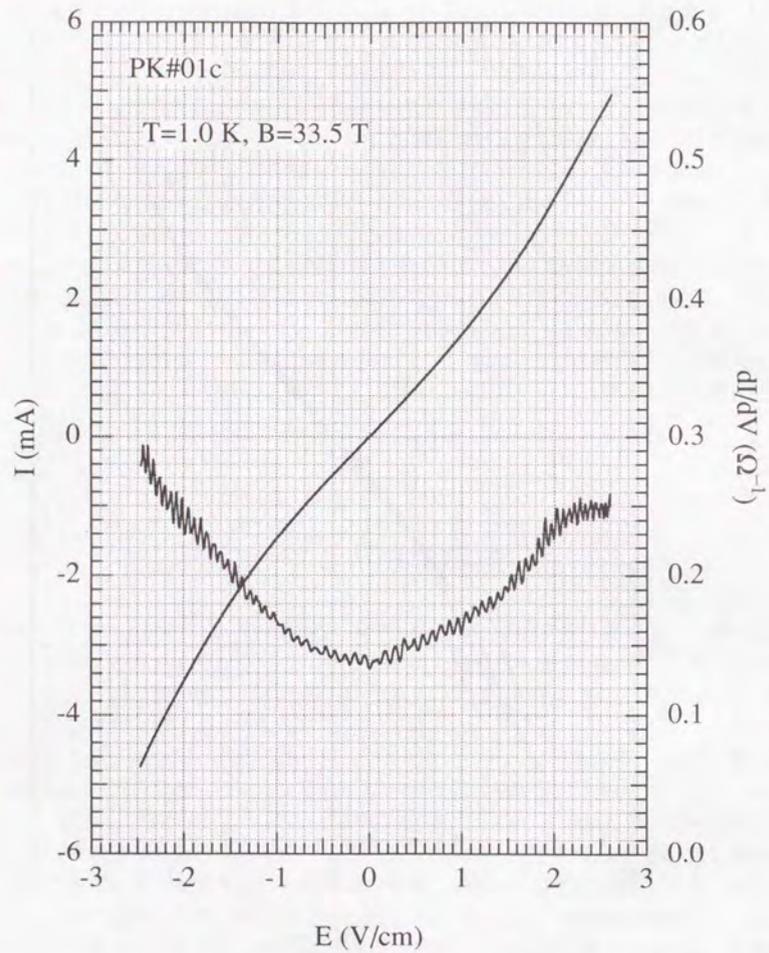


図5-6：PK#01cの電流・電圧特性（1.0 K, 33.5 T）。

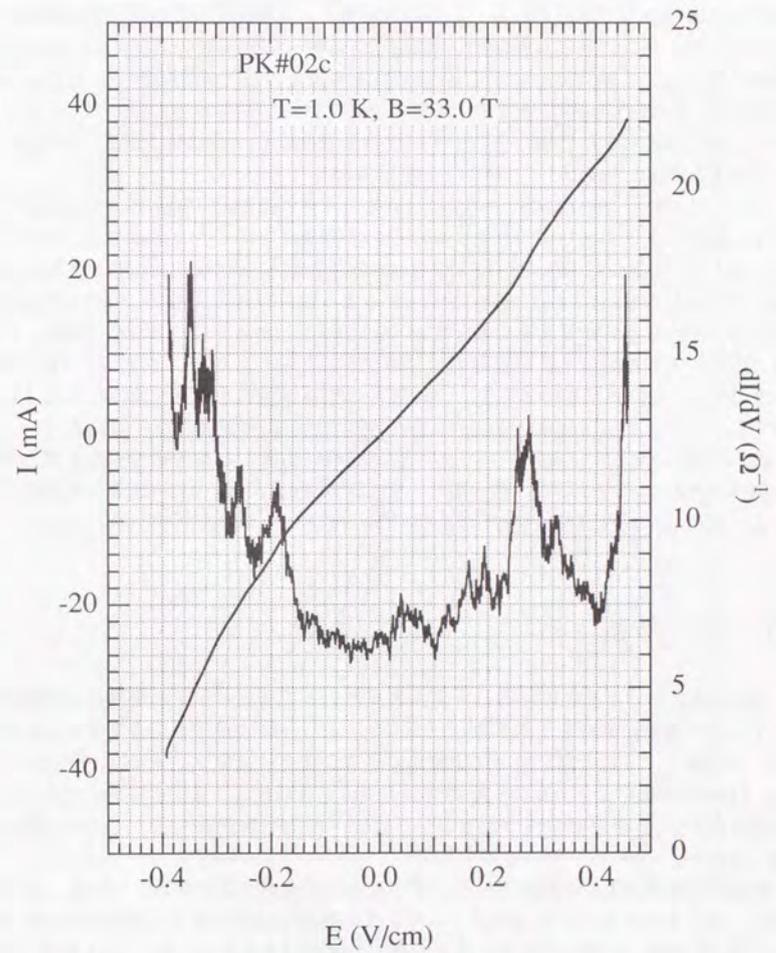


図5-7：PK#02cの電流・電圧特性（1.0 K, 33.0 T）。

まず、これらの非線型伝導に関して前節の面内伝導の時と同じように、次の二つの可能性について否定する。まず、第一にジュール熱による発熱の可能性であるが、これは前節と同様の理由で棄却される。c軸伝導の場合、三角波の掃引は周波数10 kHzで十分という結果を得た。第二にZener Tunnelingであるが、波動関数の広がり $\langle r \rangle$ は、面内の場合と異なり、c軸方向の格子定数 $c_0=6.70 \text{ \AA}$ 程度となると考えられる。前節の同様の考察から、 $E \sim 15 \text{ kV/cm}$ 程度となり、結局この可能性も棄却される。従って、ここで観測された非線型性もまた、準粒子の一体的な効果ではなく、凝縮相に関連した集団的なものであると考えられる。

図5-8, 9, 10に、試料PK#01cの0.7 K, 1.0 K, 1.4 Kでの電流・電圧特性の磁場依存性を示す。磁場が大きくなるにつれて、非線型性が顕著になること、非線型電場が大きくなることを見て取れる。図5-11, 12に閾電場の磁場依存性、温度依存性を示した。閾電場は、温度よりも磁場に対して敏感に変化するように思われる。また、抵抗上昇が始まる磁場付近で非線型性が見えなくなっていく。このことから、この非線型伝導は、c軸伝導に現れる大きな抵抗上昇に付随するものであると考えられる。また、掃引電流は典型的な値として $\pm 5 \text{ mA}$ 程度であるが、非線型性が顕著に現れた場合を調べてみると最大電流を流したときの抵抗値は、ohmicな領域の値の約30-60%程度になっている。

尚、転移 $\alpha$ に関して、電流・電圧特性に凝縮相に関連した集団的なものと思われる非線型性は見出されなかった。例として、図5-13に4.2 K, 36.8 Tでの電流・電圧特性を示した。(但し、試料が極性を持っているためと思われる非線型性が見られる。)

### 5-3 考察

面内伝導における非線型伝導は、面内方向に大きな波数ベクトルを持った密度波が生じていて、電場が閾値をこえることによって、ピン止めがはずれたと考えることができる。その場合、c軸方向と比べて閾電場が大きいこと、またスイッチングが鋭いことから、CDWの位相がコヒーレントな領域が大きいと思われる。また、重要なこととして、c軸方向の $2k_F$ 型の不安定性であるという吉岡・福山の解釈からは、この非線型性は説明できない。

面内の密度波が生じる機構として、まず面内の歪みの可能性が考えられる。近年、 $C_{60}$ やカーボンナノチューブなどのフラレン系の静的な歪みに関して研究が行われている[49, 50, 51, 52]。3次元グラファイトを扱った理論は見られないが、2次元グラファイトの面内のひずみに関する理論はいくつか提出されている。図5-14に示すようなひずみ(図中で太線は伸びるボンドを表し、細線は縮むボンドを表している。)を与えると単位格子が3倍の面積になり、ブリルアンゾーンは図5-15のように折り畳まれ、非等価な点K点とK'点が $\Gamma$ 点で重なり相互作用することになり、K点でパイエルスギャップが開くということに基づいている[51]。特に磁場をかけた時に、フェルミレベルでの状態密度が大きくなるので、ギャップが開きやすくなる。安食・安藤[52]によれば、30 Tでの絶

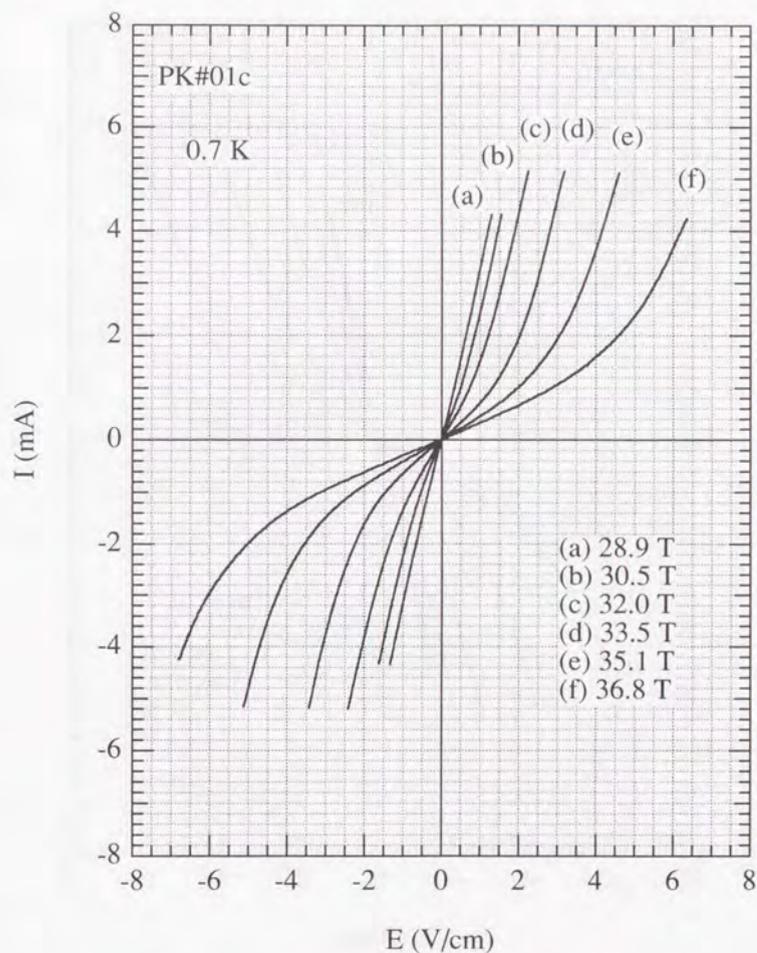


図5-8: PK#01の電流・電圧特性の磁場依存性 (0.7 K)。

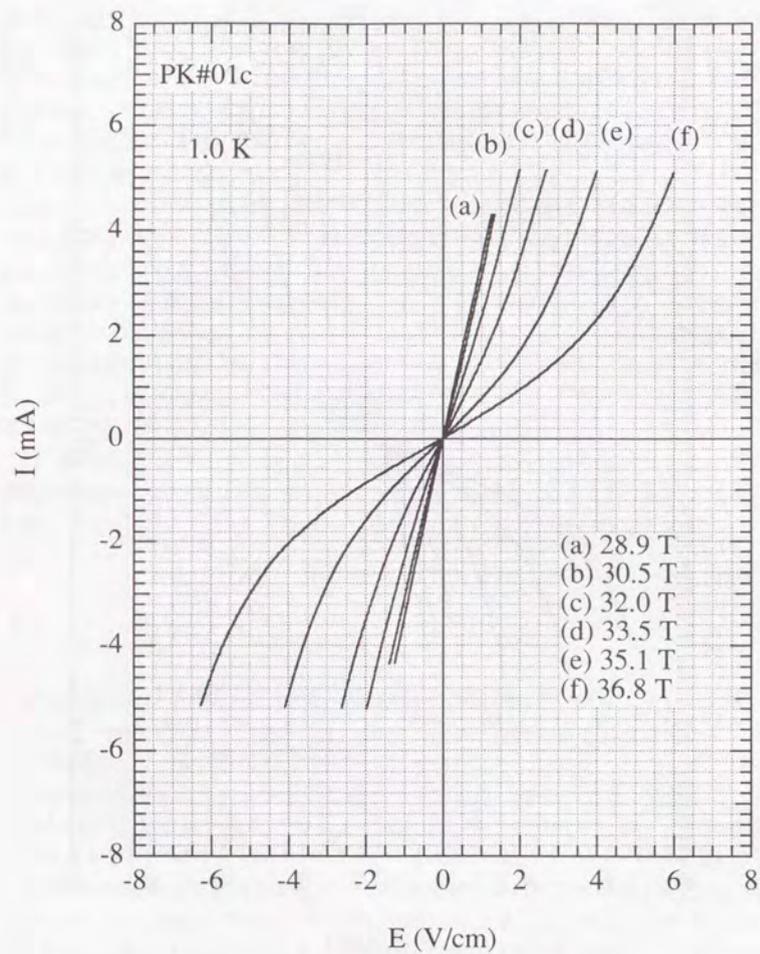


図5-9：PK#01の電流・電圧特性の磁場依存性（1.0 K）。

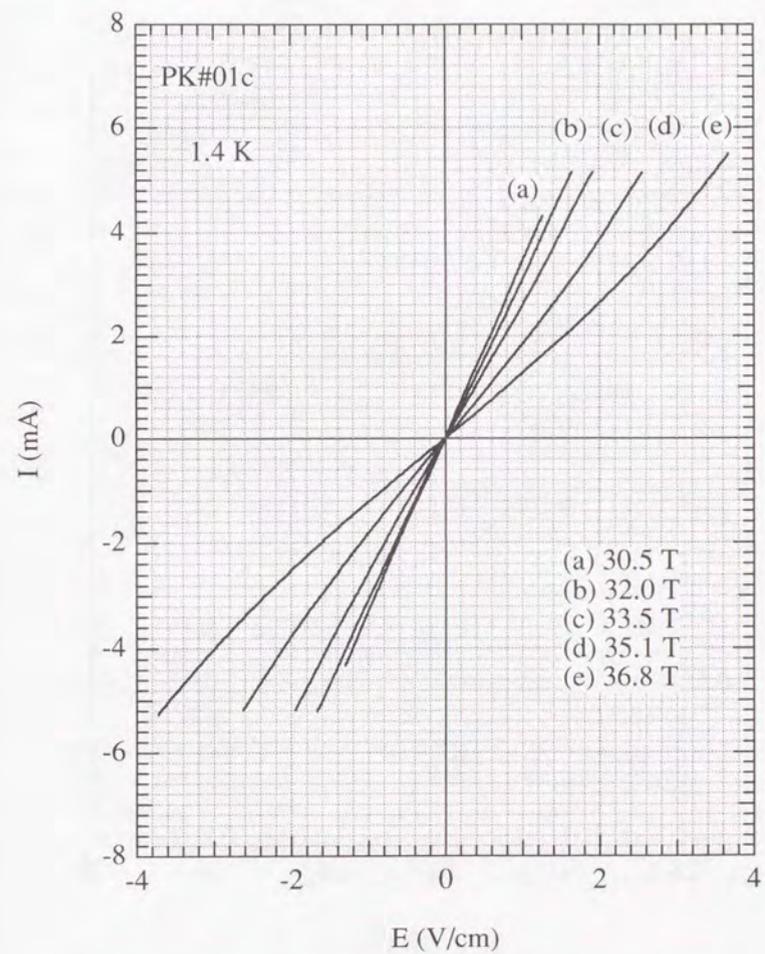


図5-10：PK#01の電流・電圧特性の磁場依存性（1.4 K）。

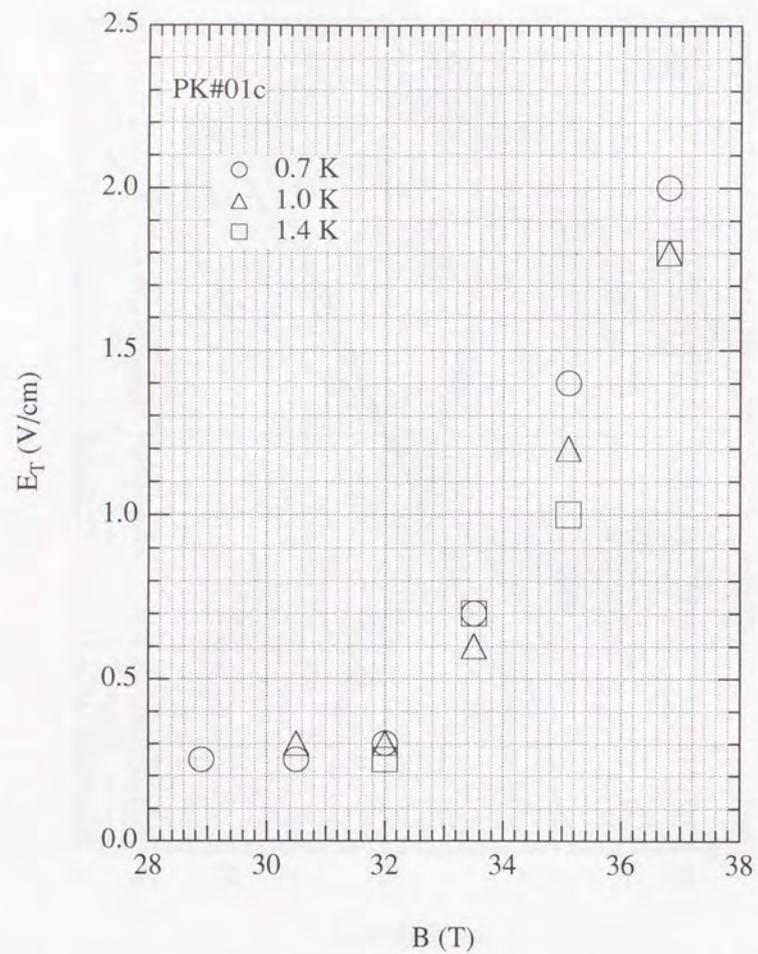


図5-11：PK#01の閾電場の磁場依存性。

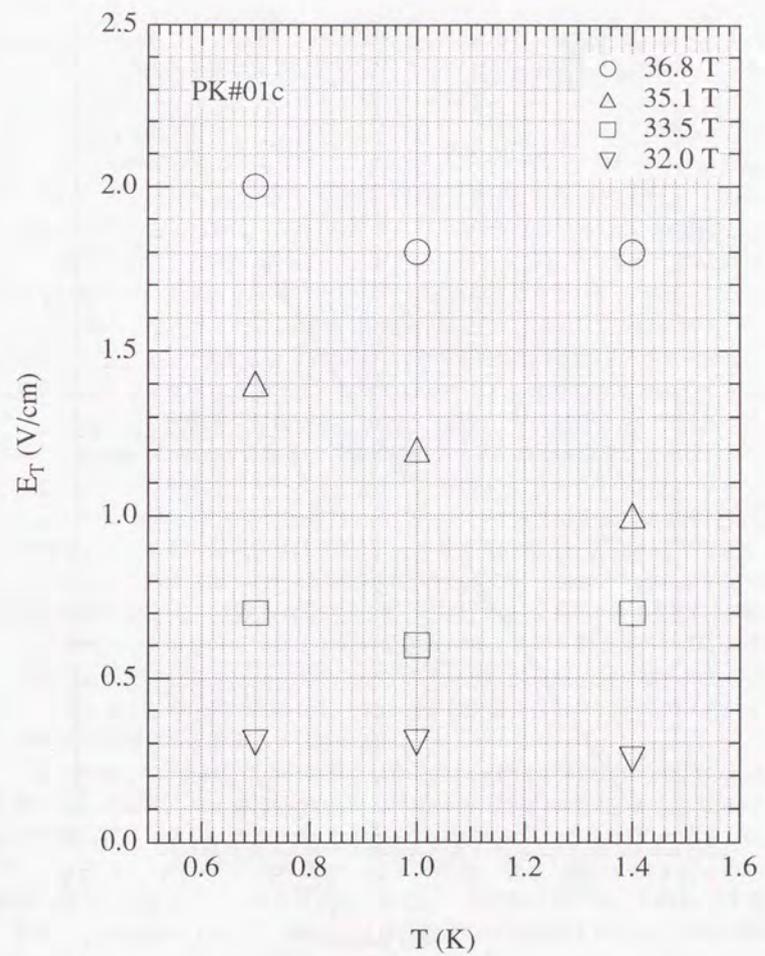


図5-12：PK#01の閾電場の温度依存性。

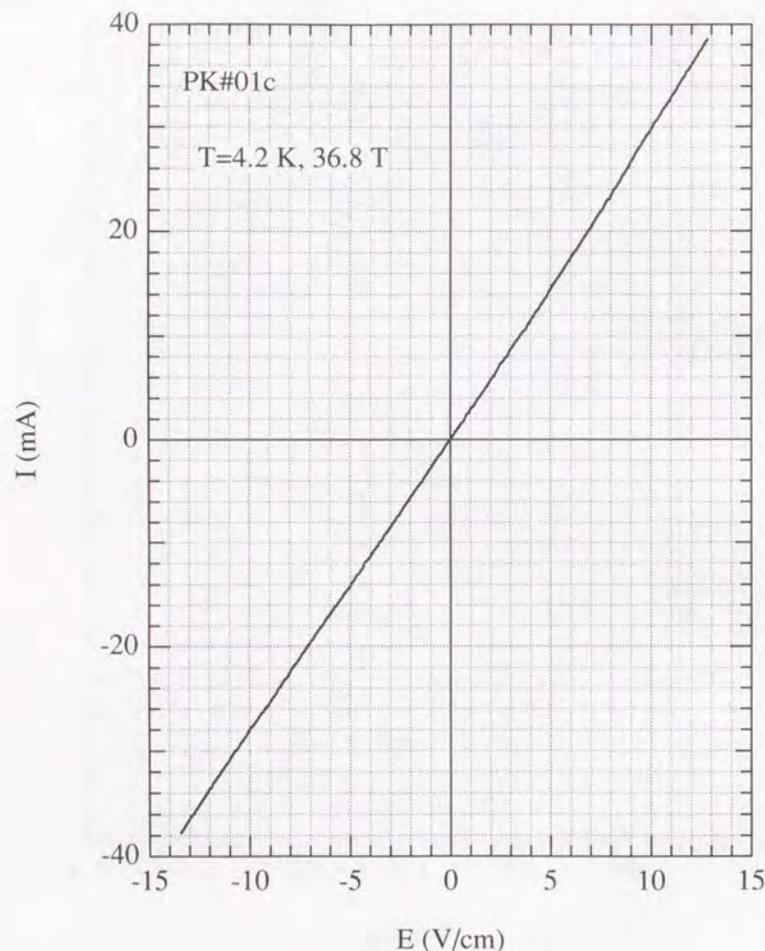


図5-13: PK#01の電流・電圧特性 (4.2 K, 36.8 T)。凝縮相に関連した集団的なものと思われる非線型性は見られない。(試料が極性を持っているためと思われる非線型性が見られる。)

対零度でのギャップの大きさは、 $E_g=5$  meV程度である。この値から、BCS的な表式からの類推で、 $E_g=3.5k_B T_c$ として、転移温度を見積もると $T_c=16$  Kとなる。(3次元)グラファイトに関する転移 $\alpha$ と比較すると転移温度が約4倍大きい。但し、3次元の場合c軸方向の分散があることにより、2次元の場合と比べて、状態密度の鋭さが失われることは、条件を不利にするであろう。定量的には2層周期の面間の相互作用をきちんと考える必要がある。また一般的に、ネスティングベクトルは、最も転移に有利な方向を選んで3次元的な成分を持つことができる。但し、2次元グラファイトで考えられているような3倍周期の格子ひずみによる、密度波が生じているとすると、このCDWは、格子と整合、すなわち格子の周期と密度波の周期が簡単な整数比をなすことになる。従来の常識から考えるとCDWにおいて、スライディングが起きるのは、不整合なCDWの場合である。不整合なCDWの場合、イオン化不純物や欠陥などによって、CDWはピン止めを受けるので、励起エネルギーゼロでの並進運動はできない。しかし、ピン止めのエネルギー障壁を越えるような高電場を印加することによってCDWは全体のコヒーレンスを保ったまま並進運動するようになり、いわゆるPeierls-Fröhlichの伝導機構によって、伝導に寄与するようになる。安食・安藤の計算では、歪みの周期を最適化することはせず、上で述べた3倍周期の歪みが起こることを仮定して、絶対零度におけるエネルギーギャップを求めているので、本当に3倍周期の歪みが、最も有利であるかは分からない。

しかし、今の場合磁場がかかっているため、磁場によるエネルギーとネスティングによるエネルギーの合計が最小になる様にネスティングベクトルが選ばれる可能性もある。その場合、生じるCDWあるいはSDWは、必ずしも整合でない。このようなことが実現している系としては、擬1次元有機導体の(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>、(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における磁場誘起SDW転移が例として挙げられる[53, 54]。グラファイトのフェルミ面は、c軸方向のトランスファーが小さいので擬2次元である。加えて第1章で述べたように3回対称の歪みをもっているため、この形状はネスティングには有利に働くと考えられる。従って、磁場によるエネルギーと結びついて、格子と不整合なネスティングを実現するという可能性が指摘できるであろう(図5-16)。

一方、c軸方向の非線型伝導の結果から考えて、c軸伝導での大きな抵抗の上昇こそ、吉岡・福山が議論したc軸方向の $2k_F$ 型の不安定性、つまりCDW、またはSDWである可能性が高いと思われる。こちらのCDWあるいはSDWの場合は、波数は $2k_F$ で、磁場に依存しているので、特定の磁場の値で、CDWの周期と格子の周期が整合するロッキング転移(整合・不整合転移)する可能性はあるが、基本的には不整合なCDWである。

また、二つの試料PK#01cとPK#02cで、非線型伝導が観測されたが、両者の閾電場は5倍程度異なっている。この原因として考えられるのは、c軸方向に必ず入っていると考えられるクラックである。これがピン止めに効いているとすると、閾電場に大きく影響すると思われる。特に、閾電場の大きい方の試料PK#01cの場合、閾電場そのものが明確に定義しにくいほど、伝導度の立ち上がりがなまっている。このことは、CDWのコヒーレントな長さが小さくなっていること、または、様々な強さのピン止めポテンシャルを持ったピン止め中心があることを予想させる。これらの事実も、c軸方向に多くのクラックが入っていることを支持していると思われる。

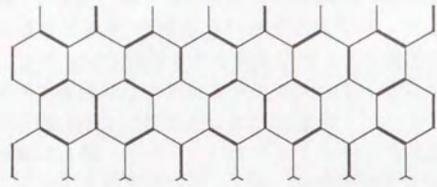


図5-14：2次元グラファイト面内歪みのパターン（太線は伸びるボンド、細線は縮むボンド）[52]。このパターンで、単位格子は3倍の大きさになる。

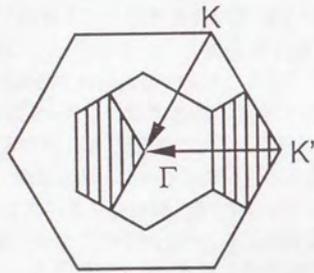


図5-15：2次元グラファイトのブリルアン・ゾーンの折り返し[51]。K点とK'点がΓ点に折り返される。

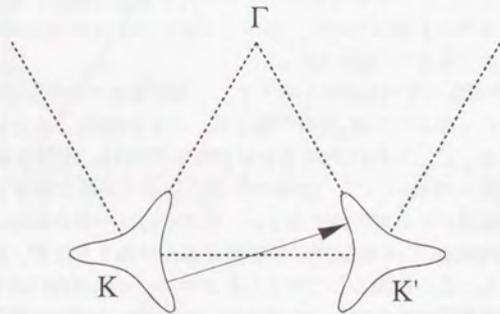


図5-16：3回対称歪みを持つグラファイトのフェルミ面の断面とネスティング。但し、 $k_z=0$ として描いてある。

また、 $c$ 軸方向の密度波と面内の密度波との関係であるが、 $c$ 軸方向での大きな抵抗の上昇が $\beta$ に対応するものであるとすると、第3章で述べたように、 $\alpha$ とは両立せず、競合関係にあると思われる。

## 第6章 結論

本論文で行った研究について、第3章から5章で述べた。これをまとめる。

- [1] 転移 $\alpha$ に対して、中性子照射による格子欠陥の導入は、系統的な転移温度の低下をもたらした。この結果は、対凝縮に対する対破壊の効果として、説明可能である。このことは、転移 $\alpha$ が、CDWまたはSDW転移であることを支持している。但し、面内伝導で観測されたスライディングによると思われる非線型性より、その秩序方向は、面内方向に大きな成分を持っている。転移 $\alpha$ は、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ で見られているような、磁場誘起SDWの可能性もあると考えられる。
- [2]  $c$ 軸伝導を測定した結果、転移 $\alpha$ よりも強磁場側に、 $c$ 軸伝導にのみ見られる抵抗の異常な上昇を新たに見出した。 $c$ 軸伝導において観測された、スライディングによると思われる非線型性から考えて、この転移の解釈として、吉岡・福山によって議論された、 $c$ 軸方向の $2k_F$ 型のCDW、またはSDW転移が有力である。また、抵抗の上昇の大きさから考えて、特定のサブバンドが転移しているのではなくて、すべてのサブバンドが転移していることが予想される。但し、この転移が $\beta$ と対応するものであるという解釈は可能であるが、明確には分からない。
- [3] 格子欠陥の導入によって、転移 $\alpha$ の転移温度の低下が確認されたが、それと同時に転移 $\beta$ が抑制されると、 $\alpha$ は低温ほど顕著になることが明らかになった。このことは、 $\alpha$ と $\beta$ の間の競合関係を示唆する。低温になるに従って、 $\alpha$ が $\beta$ の成長に伴い抑制されると考えることで、定性的な説明がなされる。このことは、低温域ほど抵抗上昇が小さくなるという、 $\alpha$ の温度依存性に説明を与える。

## 付録A Super Graphite の場合

### A-1 試料

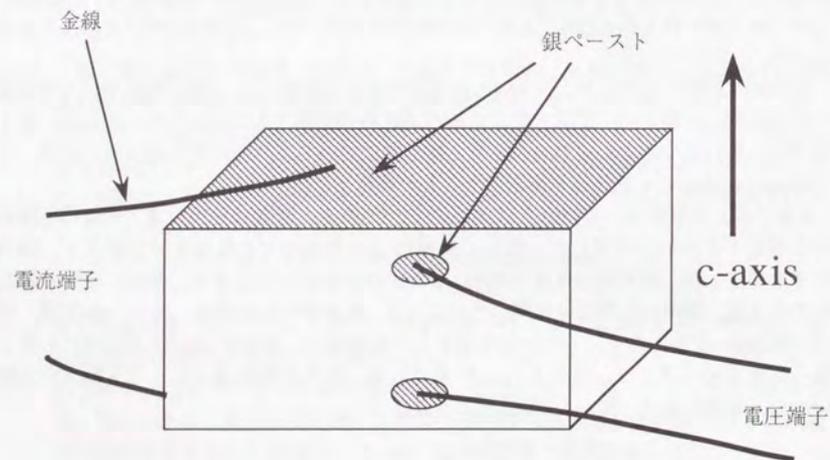
本章で用いた試料は、Super Graphite と呼ばれるものであり、松下技研株式会社新素材研究所の村上睦明博士の御好意によって、提供を受けたものである。Super Graphite は、パイログラファイトの一種である。よく知られたHOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) が、炭化水素を熱分解して作られるのに対して、Super Graphite は、polyimide のフィルムから作られる[55]。 $c$ 軸方向の配向性は良いが、面内はモザイク構造になっている。

この試料を用いる利点は、HOPGと同様に単結晶と比較して $c$ 軸方向に厚いものが得られるので、 $c$ 軸方向の伝導を測定するのが比較的容易であるということにある。第4章では、単結晶であるKish Graphite の $c$ 軸伝導について調べた結果を述べているが、このSuper Graphite の $c$ 軸伝導を測定したことが端緒となっている。

本章で用いた試料は、SG#01とSG#02cの二つである。前者は面内伝導、後者は $c$ 軸伝導を測定するために用意した。但し、SG#02cは、比較のため電極を付け替えて、面内伝導も測定した。その時は区別のため、SG#02abと呼ぶことにする。測定に用いた試料の大きさは、面内の伝導測定に用いたSG#01は、長さ約2-3 mm程度、幅約1 mm程度、厚さ約数10  $\mu\text{m}$ 程度である。 $c$ 軸伝導を測定したSG#02cは、約 $2 \times 1 \text{ mm}^2$ の断面積に切断した。 $c$ 軸方向の厚さは、およそ1 mm程度である。試料が単結晶と比べて $c$ 軸方向に厚いので、電極配置は、図A-1に示したようにした。

### A-2 面内伝導

面内の伝導をSG#01について測定した。磁気抵抗の温度依存性を図A-2に示す。抵抗の上昇を伴う転移が見られ、これは、 $\alpha$ であると考えられる。転移磁場の温度依存性を図A-3にまとめた。Kish Graphite と比べて転移磁場が上昇している。転移磁場の温度依存性は、第3章の試料NK#12とよく似ている。また、 $\beta$ が現れず、転移 $\alpha$ での抵抗上昇が上に凸になっている点も似ている。図A-3には、第3章の図3-7で示したNK#11、NK#12の結果と対破壊の効果考えたフィッティングも併せて載せた。(左側の曲線は、Kish Graphite に対する曲線。)

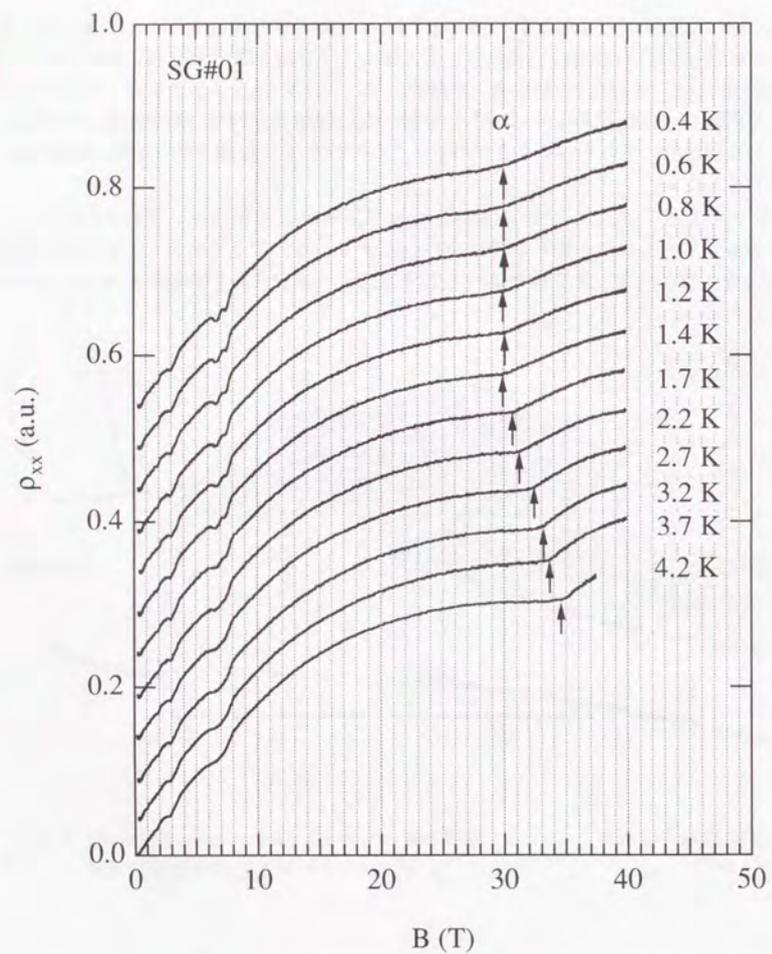


図A-1：Super Graphite の  $c$  軸伝導測定のための電極配置。試料の上下の面を電流端子にとり、側面から電圧端子をとっている。

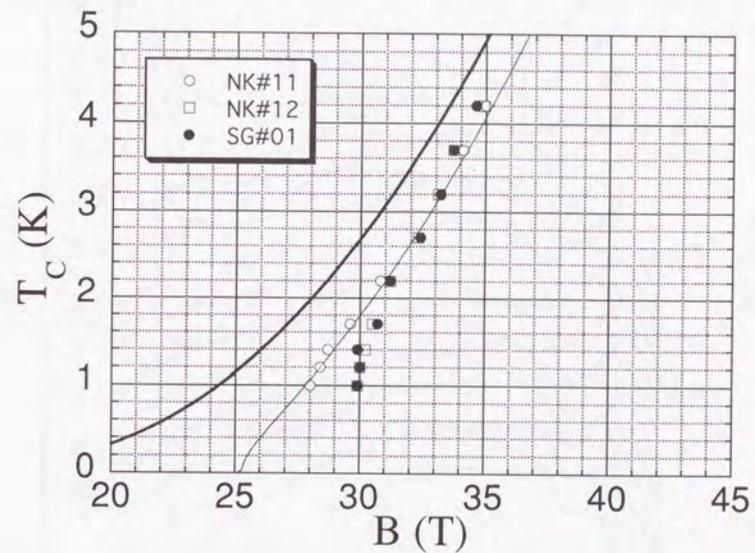
### A-3 $c$ 軸伝導

最初に述べたように、この試料の測定のための目的は  $c$  軸伝導を測定することであった。図A-4にSG#02cについて測定した結果を、図A-5には（電極を面内伝導用に付け替えた）SG#02abについて示した。 $c$  軸伝導（SG#02c）で、2.2 K 付近以下で現れ、低温になるに従って顕著になる抵抗の上昇に「↑」を付した。特徴的なのは、転移磁場が温度が下がるほど高磁場側にずれていることである。これに相当する構造は面内伝導（SG#02ab）では現れていない。

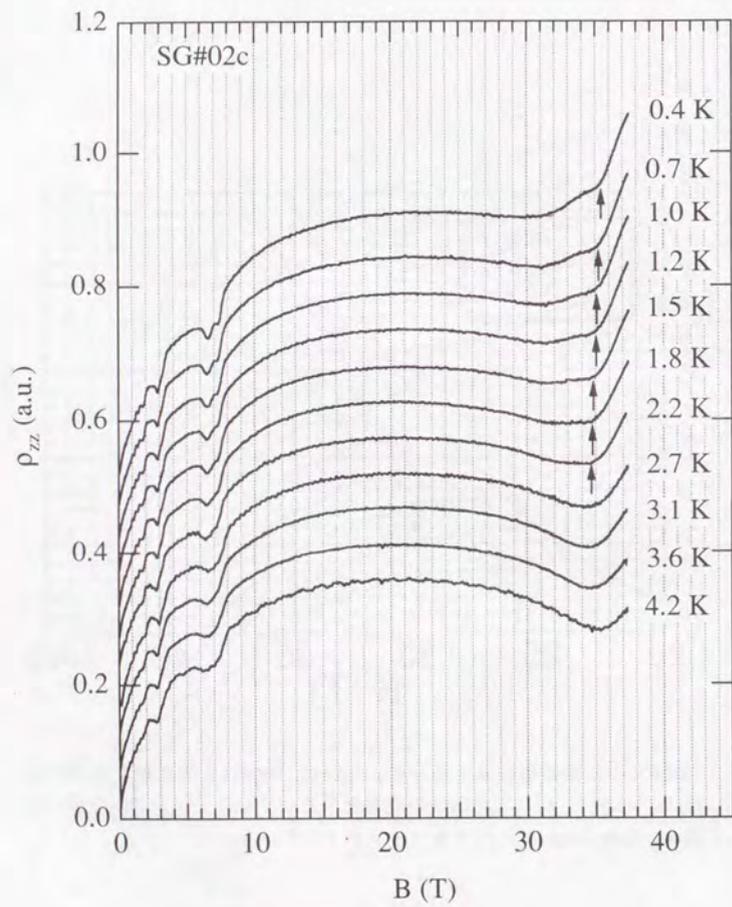
これが、第4章で述べたようなKish Graphiteで見られた  $c$  軸伝導に現れる抵抗上昇と対応するものであるかは、明らかではない。しかし、もしそうであるとすると、この転移磁場の温度依存性は、第3章で述べたような二つの競合する相の境界を表わしていると考えられる。



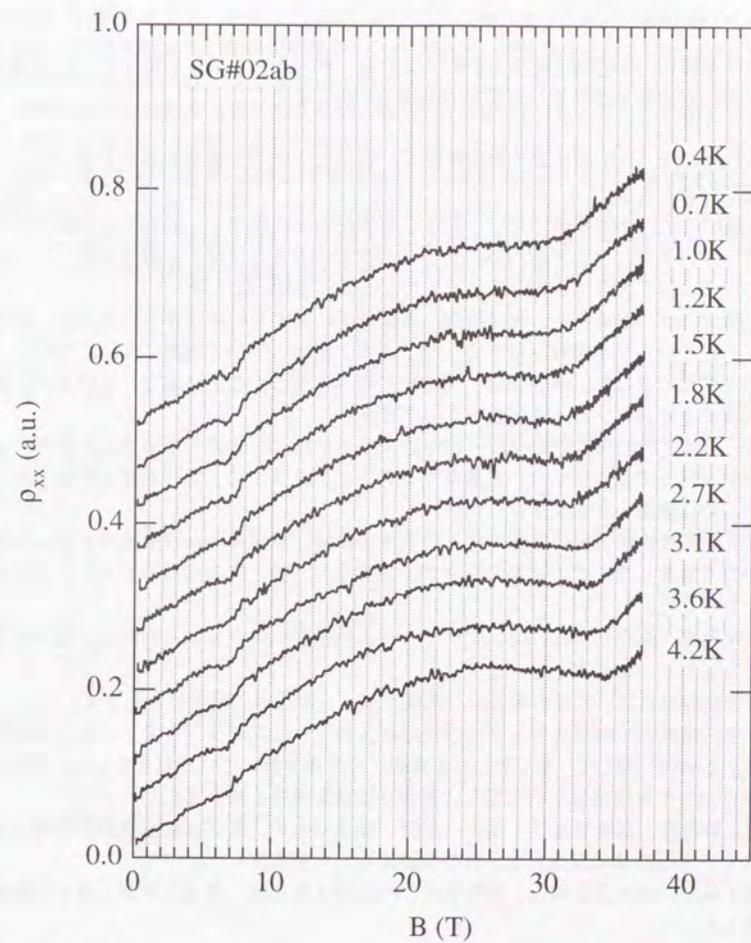
図A-2：SG#01の磁気抵抗の温度変化。（見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。）



図A-3：SG#01の転移磁場の温度依存性。NK#11, NK#12との比較。右側の曲線は、NK#11に対して対破壊の効果考えたフィッティング。左側の曲線は、Kish Graphite に対するフィッティング。



図A-4: SG#02cの磁気抵抗の温度変化。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)



図A-5: SG#02abの磁気抵抗の温度変化。(見やすいように、縦軸方向にシフトしてある。)

## 謝辞

本研究を遂行し、学位論文をまとめるにあたり、多くの方々より日頃からのご支援を賜りました。この場を借りまして感謝の気持ちを記します。

家泰弘教授には、五年間に亘り御指導賜り、自由に研究する環境を与えて頂いたことを深く感謝いたします。

三浦登教授には、強磁場部門という非常に恵まれた研究環境で、研究する機会を与えて頂きました。また、そこで国内外の多くの研究者の方々々と交流する機会を持つことができたことは、大きな財産となりました。心より感謝いたします。

高増正博士には、磁場発生、測定技術、実験結果に関する討論は言うに及ばず、多岐にわたり、多くのことを御教示頂きました。また、様々な局面で困難に直面した際に、相談に乗って頂きました。本研究は、同博士の膨大な御尽力の上に成立しています。深く敬意を表すると共に、心より御礼申し上げます。

日本原子力研究所先端基礎研究所の岩田忠夫博士には、本研究で用いました試料に、中性子照射を行って頂きました。貴重なマシンタイムをさいて、私の希望を叶えて下さいましたことに感謝いたします。

松下技研株式会社新素材研究所の村上睦明博士には、良質のSuper Graphiteの試料を提供していただきました。この試料の存在が、単結晶のc軸方向の伝導の測定にまで至る端緒となりました。

後藤恒昭教授、鴻井克彦氏には、グラファイトの磁歪の測定を試みた際に、快く御協力いただきました。御礼申し上げます。

勝本信吾助教授には、日頃の明快かつ示唆に富んだ御指導に感謝いたします。

東京大学先端科学技術研究センターの長田俊人博士には、グラファイトの電子相転移及び関連する物理に関して、多くのことを基礎に立ち返り教えていただきました。また、実験結果についても討論していただき、貴重な助言を数多く頂きました。

高田康民助教授、高橋功造氏、高山一教授、安食博志氏、電気通信大学の齋藤理一郎助教授にも、実験結果に関連して、有益な討論をして頂きました。

香取浩子博士、野尻浩之博士、東堂栄氏、内田和人氏には、貴重な助言と暖かい激励を頂きました。

私と同学年である嶋本泰洋氏、教養学部鹿児島研究室の品川秀行氏からは、有益な助言を頂きました。

研究者工作室の中本雅文氏には、懇切丁寧な御指導頂きました。安全に作業ができたことは同氏のお陰です。感謝いたします。

研究生生活を共にしました、家研・勝本研の皆様（遠藤彰博士、平澤正勝博士、福島昭子氏、内橋隆博士、窪田和子氏、小林信人氏、伊澤修一氏、水田時緒氏、大岩顕氏、佐藤仁氏、沼尻全弘氏、阪柳昌子氏、加藤真由美氏、木村充氏、桜井淑恵氏）、電磁気測

定室の黒小勇氏、超強磁場部門の皆様（三田村裕幸博士、晴山武氏、今中康貴氏、徳永将史氏、国松洋氏、百々秀彰氏、中川宏之氏、神島謙二氏、新藤善信氏、有本英生氏、大野実氏、高橋光恵氏、佐々木（六車）紀子氏、松岡久美子氏）にも御礼申し上げます。

また、奥野剛史博士、齋藤伸吾博士、大竹秀幸氏、齋藤晶氏、織茂聡氏ほか、極限レーザ部門の皆様にも、お世話になりました。

理学部藤森研究室の齋藤智彦氏と島田賢也氏には、いつもいろいろ心配したり激励して頂き、大変に助かりました。ありがとうございました。

私が、博士課程に進学し研究生生活を送ることに理解を示してくれ、援助を惜しまなかった両親（矢口平、矢口迪子）に心より感謝いたします。

また、最後になりましたが、3年間（平成5年4月～8年3月）に亘り、特別研究員として日本学術振興会から援助を頂いたことを記し、感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] S. Tanuma, R. Inada, A. Furukawa, O. Takahashi, Y. Iye and Y. Onuki, "Physics in High Magnetic Fields", ed. by S. Chikazumi and N. Miura, (Springer, 1981) p.316.
- [2] D. Yoshioka and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 725.
- [3] Y. Iye, P. M. Tedrow, G. Timp, M. Shayegan, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Furukawa and S. Tanuma, Phys. Rev. B 25 (1982) 5478.
- [4] Y. Iye, P. M. Berglund and L. E. McNeil, Solid State Commun. 52 (1984) 975.
- [5] H. Ochimizu, T. Takamasu, S. Takeyama, S. Sasaki and N. Miura, Phys. Rev. B 46 (1992) 1986.
- [6] H. Yaguchi, Y. Iye, T. Takamasu and N. Miura, Physica B 184 (1993) 332.
- [7] Y. Iye and G. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1182.  
Y. Iye and G. Dresselhaus, Surf. Sci. 170 (1986) 326.
- [8] K. Nakamura, T. Osada, G. Kido, N. Miura and S. Tanuma, J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 2875.
- [9] T. Takamasu, H. Ochimizu and N. Miura, Physica B 184 (1993) 327.  
N. Miura, H. Ochimizu, T. Takamasu, S. Takeyama and S. Sasaki, Physica B 177 (1992) 505.
- [10] Y. Iye, L. E. McNeil and G. Dresselhaus, Phys. Rev. B 30 (1984) 7009.  
Y. Iye, L. E. McNeil, G. Dresselhaus, G. S. Boebinger and P. M. Berglund, in Proc. Int. Conf. on the Physics of Semiconductors ed. by J. D. Chadi and W. A. Harrison (Springer-Verlag, New York, 1985) 981.
- [11] Y. Iye, C. Murayama, N. Mōri, S. Yomo, J. T. Nicholls and G. Dresselhaus, Phys. Rev. B 41 (1990) 3249.
- [12] G. Timp, P. D. Dresselhaus, T. C. Chieu, G. Dresselhaus and Y. Iye, Phys. Rev. B 28 (1983) 7393.
- [13] K. Sugihara, Phys. Rev. B 29 (1984) 6722.
- [14] K. Takahashi and Y. Takada, Physica B 201 (1994) 384.
- [15] 日本金属学会編 半導体と半金属 基礎と応用、金属物性基礎講座6 (アグネ技術センター) (1990) 371.
- [16] N. B. Brandt, S. M. Chudinov and Ya. G. Ponomarev, Semimetals 1. Graphite and its Compounds (North-Holland, Amsterdam, 1988)
- [17] P. R. Wallace, Phys. Rev. 71 (1947) 622.
- [18] J. C. Slonczeski and P. R. Weiss, Phys. Rev. 109 (1958) 272.
- [19] J. W. McClure, Phys. Rev. 108 (1957) 612.
- [20] M. Inoue, J. Phys. Soc. Jpn. 17 (1962) 808.
- [21] K. Nakao, J. Phys. Soc. Jpn. 40 (1976) 761.

- [22] J. W. McClure and W. J. Spry, Phys. Rev. 165 (1968) 809.
- [23] E. N. Adams and T. D. Holstein, J. Phys. Chem. Solids, 10 (1959) 254.
- [24] N. B. Brandt, G. A. Kapustin, V. G. Karavaev, A. S. Kotosonov and E. A. Svistova, Sov. Phys. JETP 40 (1975) 564.
- [25] K. Sugihara and J. Woolam, J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1978) 1891.
- [26] 鹿児島誠一編著, 「一次元電気伝導体」 (裳華房, 1982)  
鹿児島誠一, 「物理学最前線9 電荷密度波」 (共立出版, 1985) 65.
- [27] 高山一, 「岩波講座 現代の物理学18 局在・量子ホール効果・密度波」 (岩波書店, 1993) 157.
- [28] G. Grüner, "Density Waves in Solids" (Addison-Wesley, 1994).
- [29] P. Monceau, N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meerschaut and J. Rouxel, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 602.
- [30] N. P. Ong and P. Monceau, Phys. Rev. B 16 (1977) 3443.
- [31] G. Grüner and A. Zettl, Phys. Rep. 119 (1985) 117.  
G. Grüner, Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 1129.
- [32] 内野倉國光, 前田京剛「物理学最前線28 擬一次元物質の物性」 (共立出版, 1991) 139.
- [33] H. Fukuyama and P. A. Lee, Phys. Rev. B 17 (1978) 535.  
P. A. Lee and T. M. Rice, Phys. Rev. B 19 (1979) 3970.
- [34] 野村一成, 三本木孝, 固体物理26 (1991) 163.
- [35] G. Grüner, Rev. Mod. Phys. 66 (1994) 1.
- [36] W. Kang, S. Tomic, J. R. Cooper and D. Jerome, Phys. Rev. B 41 (1990) 4862.
- [37] J. Zittartz, Phys. Rev. 164 (1967) 575.
- [38] G. Gómez-Santos and F. Ynduráin, Phys. Rev. B 29 (1984) 4459.
- [39] N. Miura, T. Osada and T. Goto, in Proc. Int. Conf. on the Physics of Semiconductors ed. by J. D. Chadi and W. A. Harrison (Springer-Verlag, New York, 1985) 973.
- [40] T. Takamasu, H. Nakagawa and N. Miura, Physica B 216 (1996) 362.
- [41] 近角聡信 編, 磁性 実験物理学講座17, (共立出版, 1968) 136.
- [42] 三浦登, 磁気と物質, (産業図書, 1990) 21.
- [43] M. Motokawa, H. Nojiri and Y. Tokunaga, Physica B 155 (1989) 96.
- [44] S. Takeyama, H. Ochimizu, S. Sasaki and N. Miura, Meas. Sci. Technol. 3 (1992) 662.
- [45] R. O. Dillon, I. L. Spain and J. W. McClure, J. Phys. Chem. Solids 39 (1978) 1071.
- [46] B. T. Kelly, "Physics of Graphite" (Applied Science Publishers, 1981) 386.
- [47] T. Iwata, J. Nucl. Mater. 133-134 (1985) 361.
- [48] K. Kawabata, M. Ido and T. Sambongi, J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 739.
- [49] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 46 (1992) 1804.
- [50] K. Harigaya and M. Fujita, Phys. Rev. B 47 (1993) 16563.
- [51] N. A. Viet, H. Ajiki and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 3036.
- [52] H. Ajiki and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 260.

- [53] K. Yamaji, J. phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 1034.  
[54] G. Montambaux and D. Poilblanc, Phys. Rev. B 37 (1988) 1913.  
[55] M. Murakami, N. Nishiki, K. Nakamura, J. Ehara, H. Okada, T. Kouzaki, K. Watanabe,  
T. Hoshi and S. Yoshimura, Carbon 30 (1992) 255.

以下に学位論文で、参考となるものを挙げる。併記してある番号は、上記文献中で関連の深いものである。

- |                |             |                |
|----------------|-------------|----------------|
| [56] 古川昭雄、修士論文 | (東京大学、1981) | [1]            |
| [57] 中村和夫、博士論文 | (東京大学、1983) | [8]            |
| [58] 長田俊人、修士論文 | (東京大学、1984) | [8], [39]      |
| [59] 落水洋聡、修士論文 | (東京大学、1991) | [5], [9], [44] |
| [60] 矢口 宏、修士論文 | (東京大学、1993) | [6]            |

